ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 13 MAI 1929.

PRÉSIDENCE DE M. Louis MANGIN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce à l'Académie qu'à l'occasion des fêtes de la Pentecôte la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 22 mai au lieu du lundi 20.

M. le **Président** souhaite la bienvenue à M. **Serge Bernstein**, professeur à l'Université de Kharkoff, à M. **Bohuslav Hostinský**, professeur à l'Université de Brno, et à M. **Vilhelm Bjerknes**, professeur à l'Université d'Oslo, qui assistent à la séance.

M. **Charles Richet**, en présentant à l'Académie son *Apologie de la Biologie*, s'exprime ainsi :

Dans ce petit livre, qui ne s'adresse pas seulement aux biologistes, j'ai tâché de montrer le rôle prépondérant que jouent les sciences biologiques dans tous les domaines de notre civilisation : agriculture, industrie, commerce, sociologie, hygiène et médecine surtout.

C'est le premier volume d'une série d'Apologies des diverses sciences qui paraîtront à la librairie G. Doin. J'ai consacré quelques pages de préface à cette série en écrivant l'Apologie de la Science en général pour établir qu'elle est, et surtout qu'elle doit être, la reine du monde.

M. **Jules Richard** fait hommage à l'Académie des fascicules LXXV et LXXVI des *Résultats des campagnes scientifiques accomplies sur son yacht par* Albert Ier, *prince souverain de Monaco : Ascidies*, par Hervé Harant, et *Copépodes Parasites de Poissons et d'Annélide*, par Alexandre Brian.

COMMISSIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, MM. **E. Picard**, **Ch. Fabry**, pour la Division des Sciences mathématiques; MM. **E. Roux**, **G. Urbain**, pour la Division des Sciences physiques; MM. **P. Janet**, **M. d'Ocagne**, pour la Division des Académiciens libres, sont élus membres de la Commission qui, sous la présidence de M. le **Président**, dressera une liste de candidats à la place vacante dans la Division des Académiciens libres par le décès de M. le Maréchal *Foch*.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Henri de Varigny. *Essais sur la Mort. Mort Véritable et Fausse Mort.* (Présenté par M. Ch. Richet.)

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur la représentation approchée des fonctions.* Note [1] de M. **Guido Ascoli**.

On connaît les résultats très simples qu'on a obtenus par la théorie des systèmes orthogonaux au sujet de l'approximation *en moyenne* d'une fonction $\varphi(x)$ par des agrégats linéaires de fonctions données $u_1(x)$, $u_2(x)$, ..., $u_n(x)$, ..., toutes ces fonctions appartenant au domaine (S) des fonctions sommables, ainsi que leurs carrés, dans l'intervalle (a, b) où elles sont définies. Ils se résument dans l'énoncé suivant : afin qu'une telle approximation soit possible, il faut et il suffit que toute fonction de (S) orthogonale aux $u_i(x)$ le soit également à $\varphi(x)$.

---

[1] Séance du 6 mai 1929.

On peut donner à cette condition une autre forme : *toute fonction linéaire de la forme*

$$\text{(1)} \qquad \mathrm{A}(f)=\int_a^b f(x)\theta(x)\,dx \qquad [\theta(x) \text{ en } (\mathrm{S})],$$

qui s'annule pour $f=u_i$, *quel que soit* i, *doit s'annuler pour* $f=\varphi$.

On ne connaissait, je crois, aucun résultat correspondant pour l'approximation *uniforme;* dans ce cas, la condition précédente, toujours nécessaire, n'est plus suffisante. Je me suis occupé de cette question dans deux Notes récentes des *Rendiconti della R. Accademia dei Lincei;* j'y parle de fonctions continues; des extensions sont aisées. Le résultat de mes recherches me paraît remarquable : l'énoncé rappelé ci-dessus pour l'approximation en moyenne vaut également pour l'approximation uniforme, *à condition que l'on remplace la fonctionnelle particulière* $\mathrm{A}(f)$ *par la fonctionnelle linéaire* (*bornée*) *la plus générale*. C'est remplacer l'intégrale de Lebesgue (1) par l'intégrale de Stieltjès

$$\mathrm{O}(f)=\int_a^b f(x)\,d\Theta(x),$$

$\Theta(x)$ étant une fonction à variable bornée.

En particulier toute fonction continue peut être approchée à moins de ε, si petit que soit ε, par des agrégats linéaires des $u_i(x)$, s'il n'existe pas de fonctionnelle linéaire $\mathrm{O}(f)$, non identiquement nulle, qui s'annule pour $f=u_i$, quel que soit i.

La démonstration repose sur l'étude d'une certaine fonctionnelle $\Omega(f)$ que j'appelle *approximation limite* de $f(x)$ par les $u_i(x)$ et qui se définit ainsi : $\Omega(f)$ est la limite inférieure des nombres positifs λ tels que l'approximation de $f(x)$ à moins de λ par des agrégats linéaires des $u_i(x)$ est possible. En partant de l'hypothèse que pour une certaine fonction $\varphi(x)$ on a $\Omega(\varphi)>0$, par une sorte de différentiation indéfiniment répétée on construit une fonctionnelle linéaire $\mathrm{O}(f)$ telle que $|\mathrm{O}(f)|\leq\Omega(f)$, $\mathrm{O}(\varphi)=\Omega(\varphi)$, d'où s'ensuit sans difficulté la proposition annoncée.

Réciproquement, si les $\mathrm{O}(f)$ non nulles pour lesquelles tous les $\mathrm{O}(u_i)$ sont nuls (*fonctionnelles caractéristiques*) sont connues, on peut trouver la valeur de $\Omega(f)$ pour toute fonction déterminée $\varphi(x)$ par un procédé simple. Définissons d'abord une fonctionnelle linéaire *normée*. Pour toute fonctionnelle linéaire bornée $\mathrm{A}(f)$ il existe, par définition, un nombre positif k de manière que, quelle que soit $f(x)$, on a $|\mathrm{A}(f)|\leq k\max(f)$. Il y a

pour k une limite inférieure $\mu(A)$; si $\mu(A)=1$, $A(f)$ est dite *normée* (¹). Toute fonctionnelle linéaire non nulle peut se normer par multiplication par un facteur convenable. On a alors :

L'approximation limite d'une fonction $\varphi(x)$ est le maximum (qui existe toujours) des modules des valeurs prises par les fonctionnelles caractéristiques normées, pour $f=\varphi$.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les transformations de Fredholm invariant une fonctionnelle quadratique.* Note de M. J. **Delsarte**, présentée par M. Goursat.

Désignons par $S[f]$ une transformation linéaire continue dans l'espace des fonctions de carré sommable, que nous supposerons de plus symétrique. Toute fonctionnelle quadratique continue dans cet espace se met sous la forme

$$[f.S[f]]$$

en posant

$$[\alpha.\beta]=\int_0^1 \alpha(s)\beta(s)\,ds.$$

Nous désignerons encore par le symbole $|K|$ la transformation de Fredholm de première espèce

$$g(s)=\int_0^1 K(st)f(t)\,dt$$

et par le symbole $\|K\|$ la transformation de Fredholm de seconde espèce

$$g(s)=f(s)+\int_0^1 K(st)f(t)\,dt$$

et nous nous proposons de déterminer le groupe des transformations $\|K\|$ invariant la forme quadratique

$$[f.S[f]].$$

On a les résultats suivants :

(¹) Si l'on représente les fonctionnelles linéaires par la formule (2) de M. F. Riesz et qu'on ait soin d'éviter pour $\Theta(x)$, aux points de discontinuité, des sauts de signes contraires (ce qui est toujours possible), on trouve par un raisonnement facile que $\mu(A)$ *vaut la variation totale de* $\Theta(x)$.

I. *Quelle que soit la transformation linéaire continue de symbole S la transformation de symbole*

$$|K|.S$$

est une transformation de Fredholm de première espèce, et il en est de même de la transformation de symbole

$$S.|K|.$$

II. *Les noyaux des transformations du groupe cherché s'obtiennent, quelle que soit la transformation continue et symétrique S, en prenant la valeur pour $\lambda = \frac{1}{2}$ du noyau résolvant d'un noyau $H(st)$, tel que la transformation de première espèce*

$$|H|.S = |h|$$

ait un noyau $h(st)$ symétrique gauche.

Le problème est donc complètement résolu dans le cas très général d'une fonctionnelle quadratique continue.

Exemples. — 1° $S(st)$ désignant un noyau symétrique, on a pour $[f.S[f]]$ une forme quadratique de Fredholm de seconde espèce

$$\int_0^1 f^2(s)\,ds + \int_0^1\int_0^1 S(st)f(s)f(t)\,ds\,dt;$$

il faut alors prendre pour H un noyau tel que

$$H(st) + \int_0^1 H(su)S(ut)\,du$$

soit symétrique gauche. Il est nécessaire et suffisant pour cela que H soit de la forme

$$H(st) = h(st) + \int_0^1 S(su)h(ut)\,du,$$

h étant symétrique gauche. On obtient ainsi le groupe déjà étudié par nous dans le cas où la forme S est définie positive (il est nécessaire et suffisant pour cela que les valeurs singulières de S soient extérieures à l'intervalle (0, —1). Nous avons montré alors que le groupe obtenu était un transformé du groupe des rotations fonctionnelles [1].

2° S (st) désignant toujours un noyau symétrique, envisageons encore le

---

[1] *Sur les rotations fonctionnelles non euclidiennes* (*Comptes rendus*, 186, 1928, p. 415).

cas où S est une forme de Fredholm de première espèce

$$[f.S[f]]=\int_0^1\int_0^1 S(st)f(s)f(t)\,ds\,dt.$$

Il faut alors prendre H de telle sorte que

$$\int_0^1 S(su)H(ut)\,du$$

soit symétrique gauche. Le noyau H est alors symétrisable gauche à la Marty, cas qui n'avait pas été envisagé par cet auteur. On démontre par des raisonnements du type de ceux de Marty que ces noyaux ont des propriétés voisines de celles des noyaux symétriques gauches au point de vue des valeurs singulières et des fonctions fondamentales.

Un autre cas important est celui où le noyau H est symétrisable droit par composition avec un noyau symétrique gauche, lorsque le noyau

$$\int_0^1 h(su)H(ut)\,du,$$

où h est symétrique gauche, est symétrique droit. En prenant pour $\lambda=\frac{1}{2}$ le noyau résolvant de H, on obtient le noyau d'une transformation de Fredholm de seconde espèce qui invarie la fonctionnelle bilinéaire

$$\int_0^1\int_0^1 h(st)f(s)g(t)\,ds\,dt,$$

extension, pour une infinité de variables, d'une forme grassmannienne du deuxième ordre.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur une formule d'algèbre quantique.* Note de M. Coulomb, présentée par M. Hadamard.

M. Neal H. Mac Coy [1] donne la règle de commutation suivante, pour deux fonctions F, Φ des matrices canoniques P, Q

$$(1)\qquad F\Phi-\Phi F=\sum_{s=1}^{\infty}\frac{1}{\gamma^s s!}\left(\frac{\partial^s\Phi}{\partial Q^s}\frac{\partial^s F}{\partial P^s}-\frac{\partial^s F}{\partial Q^s}\frac{\partial^s\Phi}{\partial P^s}\right)$$

[1] Neal H. Mac Coy, *On Commutation Rules in the algebra of quantum mechanics* (*Proc. Nat. Ac. Sc. U. S. A.*, 15, III, 1929, p. 200).

avec

(2) $$\gamma(PQ - QP) = 1.$$

M. N.-H. Mac Coy se propose de démontrer cette formule pour des polynomes, et par récurrence. Or elle s'obtient aisément, en suivant les méthodes de M. H. Weyl [1], pour les fonctions les plus générales.

Soit $f(p, q)$ la fonction des variables classiques correspondant à $F(P, Q)$. H. Weyl donne la règle suivante pour passer de f à F. On développe f en intégrale de Fourier. Soit

$$f(p, q) = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{\gamma(p\sigma+q\tau)}\xi(\sigma, \tau)\, d\sigma\, d\tau,$$

on a

(3) $$F(P, Q) = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{\gamma(P\sigma+Q\tau)}\xi(\sigma, \tau)\, d\sigma\, d\tau.$$

Prenons F et Φ sous la forme (3). Le second membre de (1) s'écrit sous forme d'intégrale quadruple, et l'on est ramené immédiatement à démontrer la formule (1) pour les fonctions

$$E = e^{\gamma(P\sigma + Q\tau)}$$
$$E' = e^{\gamma(P\sigma' + Q\tau')}.$$

Elle s'écrit dans ce cas

$$EE' - E'E = \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{\gamma^s s!}[(\gamma\tau')^s(\gamma\sigma)^s E'E - (\gamma\tau)^s(\gamma\sigma')^s EE']$$
$$= [e^{\gamma\sigma\tau' 1} - 1]E'E - [e^{\gamma\sigma'\tau 1} - 1]EE'.$$

Il suffit de montrer que

$$e^{\gamma\sigma\tau' 1}E'E - e^{\gamma\sigma'\tau 1}EE' = 0,$$

ou enfin

$$EE'E^{-1}E'^{-1} = e^{\gamma(\sigma\tau' - \sigma'\tau)1}.$$

Nous avons au premier membre le commutateur [2] des transformations représentées par les matrices E, E'. Considérons-les comme engendrées par des transformations infinitésimales. Leurs matrices sont

$$A = \gamma(P\sigma + Q\tau),$$
$$A' = \gamma(P\sigma' + Q\tau').$$

---

[1] H. Weyl, *Quantenmechanik und Gruppentheorie* (*Zs. f. Phys.*, 46, 1927-1928, p. 1).

[2] H. Weyl, *loc. cit.*, p. 25.

Le commutateur est engendré (¹) par la transformation infinitésimale de matrice

$$AA' - A'A = \gamma^2(PQ - QP)(\sigma\tau' - \sigma'\tau) = \gamma(\sigma\tau' - \sigma'\tau)\,1,$$

ce qui démontre la formule de M. N.-H. Mac Coy.

La formule relative au cas de $2n$ variables s'obtient par les mêmes procédés. Elle s'écrit

$$F\Phi - \Phi F = \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{\gamma^s s!}[H^{(s)}(\Phi, F) - H^{(s)}(F, \Phi)],$$

avec

$$H^{(s)}(\Phi, F) = \sum \frac{s!}{\alpha!\,\beta!\,\ldots,\lambda!} \frac{\partial^s \Phi}{\partial Q_1^\alpha\, \partial Q_2^\beta \ldots \partial Q_n^\lambda} \frac{\partial^s F}{\partial P_1^\alpha \ldots \partial P_n^\lambda},$$

le signe $\sum$ étant étendu à toutes les valeurs entières, non négatives, de $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$ satisfaisant à

$$\alpha + \beta + \ldots + \lambda = s.$$

C'est dire qu'on peut écrire, symboliquement, comme le suggère M. N.-H. Mac Coy,

$$H^{(s)}(\Phi, F) = \left[\left(\sum_{i=1}^{n} \frac{\partial\Phi}{\partial Q_i}\frac{\partial F}{\partial P_i}\right)\right]^s.$$

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Nouvelle détermination de l'épaisseur d'un film d'acide oléique à l'état de saturation sur l'eau et de la pression de saturation de ce film.* Note de M. **Fahir Emir**, présentée par M. Jean Perrin.

M. André Marcelin a fait remarquer (²), à propos de la compression des films de l'acide oléique sur l'eau, qu'il n'est pas indifférent que cette compression soit effectuée rapidement ou lentement : utilisant par exemple pour la mesure des pressions superficielles un appareil du type dit « anéroïde » on reconnaît : 1° qu'une compression effectuée assez rapidement donne une courbe régulièrement ascendante, présentant un point anguleux puis un palier de saturation (40 dynes/cm environ); 2° qu'une compression effectuée par bonds successifs suivis de temps morts donne une courbe en « dents de scie » dépourvue de palier; l'élément rectiligne vertical de chaque dent

(¹) *Loc. cit.*

(²) *Annales de Physique*, 10ᵉ série, 4, 1925, p. 509.

met en évidence une déperdition de pression durant les temps morts; par exemple la pression tombe de 40 dynes/cm à 13 dynes/cm après une dizaine de minutes d'attente : « Tout se passe comme si nous nous efforcions de comprimer du gaz carbonique dans un corps de pompe qui ne tiendrait pas la pression. »

M. Marcelin attribue cette déperdition à une faible solubilité du produit, l'acide oléique se comportant un peu comme le camphre.

Si l'on fait correspondre la juxtaposition moléculaire, comme le propose M. Marcelin, au point anguleux qui précède le palier, il importe que les coordonnées de ce point soient déterminées avec le maximum de précision.

En vue de déterminer les conditions expérimentales les plus favorables M. Marcelin nous a proposé d'étudier en fonction de la température et de la nature du support (neutre ou acide) la vitesse avec laquelle diminue spontanément la pression superficielle d'un film d'acide oléique de surface bien délimitée; les résultats de cette étude sont les suivants :

	Sur eau distillée (en dynes/cm).		Sur HCl N/20 (en dynes/cm).	
Température	16°.	22°.	16°,5.	22°.
0 minute	31	32	31	32
2 minutes	26,4	18,8	26,4	25,4
4 »	20,9	15,2	24,7	22,8
6 »	19,4	14,4	24,0	21,4
8 »	19,4	14	23,3	20,7
10 »	19,4	13,7	23,3	20,7

On lit dans ce tableau : 1° que le film est d'autant plus soluble que la densité superficielle est plus grande; 2° que la solubilité est plus grande sur l'eau neutre que sur l'eau acidulée; 3° que la solubilité augmente avec la température.

Tenant compte de ces résultats on peut fixer comme suit les conditions les plus favorables à la détermination précise de la surface d'un film saturé : support, eau acidulée (HCl N/20); température, 15°.

Mode opératoire. — On part d'un film monomoléculaire sous 1 dyne/cm de pression superficielle environ, déposé sur une surface connue à l'aide d'une solution titrée dans le benzène et l'on comprime en trois bonds successifs correspondant aux pressions 10, 20, 30 dynes/cm. L'opération complète, mesures comprises, est effectuée en 30 secondes. Les résultats des mesures peuvent être considérés comme exacts à 3 pour 100.

Résultats. — Nos expériences faites dans ces conditions conduisent à

attribuer au film saturé l'épaisseur 23 Å, au lieu de 25 Å, chiffre proposé par M. Marcelin. Cette épaisseur, en admettant l'hypothèse de Langmuir (molécules dressées sur la surface et juxtaposées lorsqu'un abaissement de pression devient sensible : 0,5 dyne/cm environ) modifiée par M. Marcelin (juxtaposition de ces molécules lors de la saturation), définit la longueur des molécules d'acide oléique; à cette épaisseur correspond pour la surface occupée par chaque molécule 21,5 Å^2.

Rappelons que les nombres proposés par divers auteurs pour l'épaisseur des molécules d'acide oléique sont les suivants :

Rayleigh 10; Devaux 11; Langmuir 11,2 Å (en faisant correspondre la juxtaposition moléculaire, non pas au palier, mais au début d'un abaissement de tension superficielle de l'eau, mesurable), J. Perrin 21 à 27 Å; Wells 22 (lames de savon); de Broglie et Friedel 22; Bragg 22 (spectrographie des rayons X). Notre nombre 23 Å est celui qui se rapproche le plus du résultat de la spectrographie par les rayons X.

Action de la température sur la pression de saturation. — La pression de saturation est mesurée lorsque le film est en équilibre avec des gouttelettes flottantes. Les résultats de ces mesures sont les suivants :

à 15°.......	$p = 30,9$ dynes/cm	à 25°.......	$p = 32,4$ dynes/cm
à 20°.......	$p = 31,8$ »	à 30°.......	$p = 32,7$ »

Il semble que la pression superficielle de saturation augmente avec la température; malheureusement l'intervalle de température dans lequel on peut opérer (15°-30°) est très restreint et l'imprécision des mesures augmente avec la température.

Remarques. — 1. Nos résultats s'accordent bien avec ceux de M. Marcelin en ce qui concerne l'épaisseur du film saturé (coordonnée surface); par contre nos chiffres en ce qui concerne la pression de saturation (30 à 33 dynes/cm) sont nettement inférieurs. Nous attribuons cette différence à deux causes : 1° différence d'origine des produits étudiés et 2° incertitude due à la longueur suivant laquelle la soupape porte sur son siège; nous avons pratiquement supprimé les perturbations provenant de ce fait en faisant appuyer la soupape sur deux petites saillies de 4^{mm} de largeur.

2. Nous avons vérifié que le film a même épaisseur sur l'eau distillée et sur l'eau acidulée.

3. Nous avons vérifié également que cette épaisseur, dans la limite de précision de nos expériences ne dépend pas de la température.

PHOTO-ÉLECTRICITÉ. — *Sur la théorie de l'effet photo-électrique.* Note de M. **Pierre Auger**, présentée par M. Jean Perrin.

L'étude expérimentale de l'effet photo-électrique, au point de vue de la répartition dans l'espace des directions initiales des électrons émis, a été abordée au cours de ces dernières années par divers auteurs, et principalement par F. W. Bubb, W. Bothe, F. Kirchner, Loughridge, E. J. Williams, et moi-même. Les résultats, qui demandent encore à être étendus et précisés, permettent sur certains points essentiels des conclusions fermes.

Définitions. — Un faisceau étroit de rayonnement polarisé traverse le gaz sur les atomes duquel se produit l'effet photo-électrique. Toute direction Δ, dans laquelle est émis un électron, sera définie par les angles ω et φ : ω est l'angle de Δ et de la direction de propagation du rayonnement, φ l'angle du plan qui contient Δ et le faisceau excitateur avec le vecteur magnétique de ce rayonnement.

Les résultats expérimentaux sont alors les suivants :

1° Lorsque la fréquence du rayonnement incident est peu élevée, la probabilité d'émission d'un photo-électron dans le voisinage d'une direction définie par les angles ω, φ, est proportionnelle à $\sin^2\omega \sin^2\varphi$ (P. Auger et F. Perrin). Cette loi représente les résultats obtenus par Bubb et par Kirchner avec des rayons X polarisés au sujet de la répartition en fonction de φ. Elle est également en bon accord avec les mesures de W. Bothe et P. Auger en ce qui concerne ω, si on les extrapole pour les basses fréquences.

2° Pour un rayonnement de fréquence élevée (rayons X pénétrants) la répartition en ω garde la même forme, mais subit un déplacement d'ensemble vers les petits angles (P. Auger, W. Bothe). On peut interpréter cela en admettant que la quantité de mouvement du quantum absorbé dans l'effet photo-électrique est transférée, individuellement ou en moyenne, à l'électron émis ; les mesures quantitatives du déplacement, effectuées avec des rayons X monochromatiques, ont donné des valeurs beaucoup trop grandes (50 pour 100) pour être interprétées de cette manière simple (Loughridge, E.-J. Williams, P. Auger).

3° Lorsque le photo-électron provient d'un niveau K dont la valeur énergétique est une fraction notable de celle du quantum excitateur : *a*) la répartition en ω garde la même forme que précédemment ; *b*) le déplacement vers

l'avant est diminué, et cela de telle sorte qu'il ne dépend finalement que de la vitesse des photo-électrons à leur sortie de l'atome (P. Auger).

4° Si c'est un niveau L qui fournit les électrons, la forme de la répartition en ω est changée. Une dispersion notable vient se superposer à la distribution en $\sin^2\omega$, et rapproche le résultat de l'isotropie. (Le même effet doit d'ailleurs se faire sentir sur la répartition en φ, qui était restée également invariable dans les trois premiers cas.)

L'interprétation théorique de cet ensemble a été tentée par l'application de diverses méthodes de calcul. Je rappelle les tentatives de F. W. Bubb et de W. Bothe qui rendaient compte qualitativement de la projection en avant, mais pas de la loi en $\sin^2$. Celle de P. Auger et F. Perrin qui interprétait cette loi, et aussi, mais qualitativement seulement, la projection en avant et l'influence des niveaux. L'application des nouvelles mécaniques a conduit G. Wentzel à la loi en $\sin^2$, mais non à la valeur exacte du déplacement.

Tout récemment, A. Sommerfeld [1] a obtenu, par l'application des méthodes de la mécanique ondulatoire, une formule de répartition qui donne cette fois satisfaction à l'expérience. Elle n'est exacte qu'au premier ordre et ne s'étend pas, en particulier, aux rayonnements de très haute fréquence (rayons γ). La probabilité de sortie d'un photo-électron dans le voisinage d'une direction définie par ω, φ peut être mise sous la forme

$$P = \left[1 + \frac{36}{5}\frac{v}{2c}\cos\omega\right]\sin^2\omega\,\sin^2\varphi,$$

où c est la vitesse de la lumière et v la vitesse avec laquelle l'électron quitte l'atome auquel il a été arraché. On voit de suite que cette formule satisfait à la loi en $\sin^2$ lorsque la fréquence du rayonnement excitateur est basse, car alors v est petit devant c. En ce qui concerne le déplacement vers l'avant, pour une fréquence plus élevée, la formule proposée par Sommerfeld conduit également à des valeurs en accord avec l'expérience. En effet, si l'on calcule l'angle de bipartition ω_b (valeur de ω qui divise la répartition en deux parties égales), on trouve $\cos\omega_b = 1,8\frac{v}{2c}$, tandis que les anciennes théories donnaient jusqu'ici $\cos\omega_b = \frac{v}{2c}$; or, les mesures de Williams et les miennes donnent des facteurs de $\frac{v}{2c}$ variant de 1,63 à 1,78. Enfin, la seule

---

(1) *Atombau und Spectrallinien* (*Wellenmechanischer Ergänzungsband*, 1929).

grandeur, dans cette formule, qui dépende des conditions est v, vitesse des photo-électrons à la sortie des atomes, de telle sorte que l'influence de la valeur énergétique du niveau dont ils sont extraits est exactement celle exprimée au paragraphe 3°.

Il reste, en somme, le quatrième point, c'est-à-dire le comportement des électrons provenant d'un niveau L. Le calcul de Sommerfeld n'a pas été fait dans ce cas, mais on peut reconnaître facilement, au moins en première approximation, qu'il s'introduirait des termes nouveaux représentant une dispersion par rapport à la loi en $\sin^2$, comme l'expérience l'a montré.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la constante d'équilibre dans les doubles décompositions en solution aqueuse.* Note de Mme et M. **Lemarchands**, présentée par M. H. Le Chatelier.

Dans deux précédentes Notes, nous avons exposé les résultats obtenus lors de l'application de la loi d'action de masse aux réactions des électrolytes. En introduisant la notion d'activité définie par Lewis, nous avons fixé pour la réaction

$$SO^4Ba + 2HCl \rightleftharpoons SO^4H^2 + BaCl^2,$$

effectuée à 100° en solution aqueuse, la valeur de la constante d'équilibre [1].

Nous nous sommes demandé, s'il ne convenait pas de recouper par une autre voie les valeurs trouvées et nous avons pensé à utiliser la valeur des constantes d'équilibre à 18 et 100°, de la réaction ci-dessous pour calculer d'après l'équation de Van 't Hoff, intégrée, la chaleur mise en jeu. La thermochimie permettant d'atteindre cette valeur, il était aisé de faire une vérification.

Nous avons indiqué précédemment [1] comment ont été déterminées les constantes d'équilibre à 100°. L'expérience faite à 18° consistait à précipiter une solution de chlorure de baryum par l'acide sulfurique, en présence d'un excès d'acide chlorhydrique. La précipitation fut opérée dans un ballon de quartz, les corps laissés en contact pendant 113 heures. Une agitation fréquente du mélange fut maintenue; la filtration eut lieu à 18°. L'opération a été contrôlée comme suit : deux pesées successives du SO^4Ba précipité furent faites, la seconde après dessiccation en présence d'acide sulfurique. Le même poids fut retrouvé à $0^g,0002$ près. La solution filtrée, séparée de $BaSO^4$ fut évaporée dans le ballon de quartz, puis dans une capsule de platine,

---

(1) *Comptes rendus*, 188, 1929, p. 254.

préalablement tarée, le résidu après évaporation à sec en présence de SO^4H^2 fut calciné à 650° et pesé. Nous avons recueilli 0g,2146 de sulfate de baryum. Le poids de $BaSO^4$ correspondant au chlorure de baryum introduit était de 0g,2350. Il devait donc y avoir 0g,0204 de $BaSO^4$ en solution : l'expérience nous a donné 0g,0202.

A l'équilibre, nous avons obtenu pour 1000g d'eau :

	Millimol.-gr. pour 1000g d'eau.
$BaCl^2$	0,0962
H^2SO^4	0,1254
$BaSO^4$	0,01
HCl	285,2

D'après des déterminations récentes [1] à 17°,65 le coefficient d'activité pour HCl est 0,790, de sorte que la constante $K_{18} = \dfrac{C_{SO^4H^2} \cdot C_{BaCl^2}}{C_{BaSO^4} \cdot A^2_{HCl}}$ à 18° a pour valeur

$$K_{18} = \frac{0,0962 \times 0,1254}{0,01 \times (0,79 \times 285,2)^2} = 0,0000237.$$

En remplaçant dans l'équation de Van 't Hoff intégrée

$$\log K_{100} - \log K_{18} = \frac{Q}{R}\left(\frac{1}{373} - \frac{1}{291}\right),$$

K_{100}, K_{18} et R par leur valeur, il vient

$$Q = 4,571 \frac{\log 0,00127 - \log 0,0000237}{-82}(295 \times 373) = -10610 \text{ calories}.$$

Mesures thermochimiques. — Les chaleurs de formation des corps suivants, à l'état dissous, sont [2] :

Pour 2 HCl	78800cal
» H^2SO^4	210100
» $BaCl^2$	198000

A partir des éléments, $BaSO^4$ obtenu solide se forme avec un dégagement de 339400cal.

La réaction

$$\underbrace{BaSO^4 + 2HCl}_{418200} = \underbrace{H^2SO^4 + BaCl^2}_{408100}$$

met en jeu — 10100cal.

Les nombres trouvés sont presque identiques, avec cependant un faible excès pour la chaleur de réaction déterminée par les études d'équilibre. La chaleur de dissolution de $BaSO^4$ — probablement positive — dont il n'est

(1) Herbert, S. Harned, Harry Seltz, *J. Amer. chem. Soc.*, 44, 1922, p. 1475.

(2) C. Matignon, *Tables de Constantes physiques de la Société française de Physique*.

pas tenu compte, dans la chaleur de réaction, calculée avec les données thermochimiques, déplacerait cette valeur dans le sens d'une absorption supérieure à 10100^{cal}. Autrement dit, aux erreurs d'expériences près, les nombres trouvés par l'une et l'autre méthode sont identiques; c'est plus qu'on ne peut espérer étant données l'approximation des mesures thermochimiques et l'hypothèse faite en supposant invariable la chaleur de réaction entre 18 et 100°.

Cela prouve que la constante d'équilibre, calculée à partir des résultats expérimentaux et de la nouvelle expression de la loi d'action de masse, permet de déterminer de façon satisfaisante, par le calcul, les concentrations réalisées dans les équilibres entre électrolytes.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Concentration du sucre et vitesse d'hydrolyse en milieu acide.* Note de MM. **H. Colin** et **A. Chaudun**, présentée par M. H. Le Chatelier.

Dès 1897, Cohen avait constaté que, lors de l'hydrolyse du saccharose par les acides, la vitesse d'inversion n'était pas rigoureusement proportionnelle à la teneur en sucre; depuis lors, le fait a été confirmé maintes fois.

En 1922, Moran et Lewis [1] proposèrent l'explication suivante : la variation de la constante de Wilhelmy, k, avec la concentration en saccharose telle qu'on la définit habituellement (poids de saccharose dissous dans 100^{cm^3} de solution) serait due à la variation du volume d'eau libre; on obtiendrait pour k des valeurs sensiblement constantes en multipliant les nombres trouvés expérimentalement par le rapport $\frac{V-v}{V}$, V étant le volume total de la solution, v le volume du saccharose dissous.

Cette interprétation est sans portée générale, les auteurs anglais s'en seraient vite aperçus s'ils n'avaient limité leurs expériences au seul acide chlorhydrique. Ainsi que nous l'avons établi, l'action de la teneur en sucre a sur la vitesse d'hydrolyse dépend essentiellement, *pour une dose déterminée d'acide*, de la nature de cet acide. Pour divers acides décinormaux, par exemple, k est fonction croissante de a ou fonction décroissante, selon qu'il s'agit de HCl $\left(\frac{k_{40}}{k_5}=1,58\right)$ ou de CH^3COOH $\left(\frac{k_{40}}{k_5}=0,80\right)$ [2].

---

[1] Th. Moran et W. C. Mc. Cullagh Lewis, *Journ. of Chem. Soc.*, 121, 1922, p. 1613-1624.

[2] H. Colin et A. Chaudun, *Bull. Soc. chim.*, 37, 1925, p. 1224.

Ces premiers résultats avaient besoin d'être généralisés ; rien ne prouve, en effet, que l'influence de la concentration des liqueurs sur la vitesse d'inversion doive s'exercer toujours dans le même sens pour un acide donné, quelle que soit la concentration de cet acide ; au contraire, les différences constatées d'un acide à l'autre, suivant le degré de dissociation, laissent supposer que le signe de la quantité $\frac{k_{40}}{k_5} - 1$ dépend, dans une large mesure, de la concentration du milieu en ions H.

C'est bien ainsi que les choses se passent : voici, pour quelques acides employés à doses variables, les valeurs du rapport $\frac{k_{40}}{k_5}$:

	Concentration de l'acide.							
Nature de l'acide.	2N.	N.	N/2.	N/10.	N/100.	N/250.	N/500.	N/1000.
Acide chlorhydrique.	–	1,74	1,61	1,58	1,30	1,18	1,00	0,54
» sulfurique....	–	1,45	1,36	1,32	1,20	1,03	0,96	0,51
» oxalique......	–	–	–	1,18	1,01	0,93	0,76	0,45
» acétique......	0,97	0,93	0,83	0,80	0,69	0,53	0,36	0,32

On voit que, quel que soit l'acide, la quantité $\frac{k_{40}}{k_5}$ diminue avec la dose d'acide et que, même dans le cas des acides forts, elle peut devenir inférieure à l'unité, pourvu qu'on pousse assez loin la dilution; de ce fait, la correction proposée par les auteurs anglais est encore plus arbitraire que nous ne l'avions cru tout d'abord. Du moins a-t-elle l'avantage de ne pas faire intervenir le saccharose en tant que prenant part à la réaction. On vérifie aisément, en effet, qu'un corps neutre quelconque, sans action directe sur le phénomène d'hydrolyse, la glycérine par exemple, se comporte, en l'espèce, exactement comme le saccharose.

Il n'est pas possible de rapporter de telles variations du rapport $\frac{k_{40}}{k_5}$ aux variations correspondantes du pH. En effet, chaque fois que l'expérimentation a pu être faite, nous avons constaté des divergences appréciables entre les valeurs de $\log \frac{k_{40}}{k_5}$ et celles de $(pH)_5 - (pH)_{40}$; c'est-à-dire qu'il n'existe pas de relation quantitative simple entre la vitesse d'hydrolyse et la concentration du milieu en ions H. Quant aux liqueurs faiblement acides, pour lesquelles le pH ne saurait être évalué avec précision, rien n'autorise à penser que leur teneur en ions H soit diminuée dans des proportions aussi considérables du fait de la concentration en sucre.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les propriétés ferromagnétiques des ferrites.* Note de Mlle **Suzanne Veil**, présentée par M. G. Urbain.

Nous avons vu (¹) que lorsqu'on précipite à froid, par la soude, un sel ferrique souillé du sel nickeleux ou cobalteux de même anion, le précipité fournit, après calcination, un anhydride ferromagnétique. Les propriétés magnétiques de l'anhydride calciné sont particulièrement prononcées pour des proportions voisines de celles qui se rapportent à la composition du spinelle, où les oxydes constituants sont réunis molécule à molécule.

Dans le présent travail, nous avons étendu les observations au cas où le métal bivalent est, non plus le nickel ni le cobalt, mais le cuivre. Les mêmes particularités se manifestent. Les anhydrides calcinés sont ferromagnétiques. Dans un champ faible, leur coefficient d'aimantation, en fonction de la composition, croît considérablement, puis décroît. Le maximum, dans la région du spinelle, est du même ordre de grandeur que dans chacun des cas précédents.

D'ailleurs, dans le cas du cuivre, comme dans celui du nickel et du cobalt, les précipités eux-mêmes, préparés et desséchés à froid, ne sont que paramagnétiques, ainsi que le sont individuellement l'hydroxyde ferrique et les hydroxydes nickeleux, cobalteux et cuivrique. Avec le mode de préparation adopté, l'action chimique entre les oxydes constituants, origine présumée du ferromagnétisme des ferrites, interviendrait à la seule faveur de la calcination.

Cependant, si au lieu de précipiter entièrement à froid, on impose aux hydroxydes, en suspension, un séjour dans l'eau chaude, ils ne restent pas paramagnétiques, mais deviennent ferromagnétiques. L'expérience a été reprise en les abandonnant une douzaine d'heures au bain d'huile, à 120°, en tubes scellés. Au sortir des tubes scellés, avant toute calcination, les hydrates « modifiés » sont déjà attirables à l'aimant. Une température relativement basse suffit donc pour permettre aux produits en suspension de réagir mutuellement, tandis qu'à la température ordinaire, la réaction n'a pas lieu. Une calcination ultérieure ne modifie pas sensiblement l'ordre de grandeur du magnétisme : il reste voisin du magnétisme de l'anhydride, dérivant par calcination de la substance précipitée à froid.

Le ferromagnétisme des ferrites est-il lié de quelque façon au ferro-

---

(¹) *Comptes rendus*, 188, 1929, p. 330.

magnétisme du fer métal ? Dans cette voie, il était intéressant d'examiner ce que donne l'analyse magnétique quand on remplace le fer, comme cation trivalent, par un autre métal ferromagnétique, le nickel ou le cobalt.

Le cuivre a été choisi comme cation bivalent. Une solution équimoléculaire des sulfates nickeleux (ou cobalteux) et cuivrique a été traitée par l'hypochlorite de sodium, qui précipite le nickel et le cobalt sous forme de sesquioxydes. Les précipités en suspension ont été chauffés comme précédemment, en tubes scellés, à 120°. Mais ici, à la différence du cas où le cation trivalent est le fer, les substances qui ont subi le traitement à chaud, et qui contiennent les oxydes constituants dans les proportions correspondant au spinelle, n'accusent pas de ferromagnétisme.

Lorsqu'on passe des précipités obtenus à froid aux précipités obtenus à chaud, on n'observe qu'une légère exaltation. Le tableau suivant résume les résultats d'une expérience.

Coefficients d'aimantation en valeur relative
(rapportés à la substance calcinée).

	Préparation à froid.	Préparation à chaud (tubes scellés).
Précipité correspondant à Ni^2O^3CuO...	478	617
» » $Co^2O^3.CuO$..	278	398

Ces effets sont considérablement inférieurs à ceux qui se manifestent dans le cas correspondant du ferrite de cuivre. Ils se rangeraient parmi les phénomènes d'évolution, observés antérieurement sur les hydroxydes.

Le fer se distingue ainsi nettement des autres métaux ferromagnétiques nickel et cobalt.

CHIMIE MINÉRALE. — *Quelques conditions de solubilité du silicium dans l'acide fluorhydrique*. Note de M. **Ch. Bedel**, présentée par M. A. Béhal.

Nous avons indiqué [1] que le silicium à l'aluminium est peu soluble dans l'acide fluorhydrique à la concentration de 40 pour 100 environ. Une plus grande dilution ou, au contraire, des concentrations plus élevées favorisent son attaque.

(1) Bedel, *Comptes rendus*, 188, 1929, p. 1255.

Certaines autres conditions expérimentales interviennent également.

On sait que l'acide fluorhydrique additionné d'acide azotique a la propriété de dissoudre le silicium. Nous avons constaté que la présence d'autres oxydants conduisait au même résultat.

En ajoutant à de l'acide fluorhydrique froid des cristaux de permanganate de potassium, d'acide chromique ou une solution concentrée de chlorure ferrique, on dissout rapidement le silicium. Il en est encore de même si l'on mélange à l'acide fluorhydrique des solutions diluées de ces substances. A chaud, dans les deux cas, la solution est pour ainsi dire immédiate.

L'eau oxygénée à 10 volumes, ajoutée à cet acide, dissout aussi le silicium lorsqu'on élève légèrement la température.

La présence de l'air augmente également la solubilité, mais à un degré beaucoup moindre. Dans l'azote, l'acide fluorhydrique à 20 pour 100 environ, préalablement bouilli, ne dissout dans un creuset de platine que 0,40 pour 100 de silicium par heure, c'est-à-dire qu'il possède une action moitié moindre que dans l'air.

Nous avons recherché en outre quelle était l'influence des produits formés au cours de l'électrolyse de l'acide fluorhydrique à 36 pour 100. Lorsqu'on relie le creuset contenant le silicium au pôle positif, la solubilité est très importante. Nous avons constaté, sous une différence de potentiel de 4 volts, qu'elle atteignait 81,38 pour 100 pour le silicium à l'aluminium, après 6 heures 30 minutes, et 88,92 pour 100 pour le silicium au zinc après 9 heures.

Il s'agit encore, dans ce cas, d'un phénomène d'oxydation, car, si on place le silicium fondu à la cathode, il ne se dissout plus rien.

La solubilité du silicium est aussi en relation avec la force électromotrice développée entre ce métalloïde et les métaux en présence d'acide fluorhydrique.

Gore (1) a noté que, dans l'acide fluorhydrique à 30 pour 100, le silicium est électropositif par rapport au platine, à l'argent, au fer et au cuivre, et représente l'élément négatif en présence du zinc, du magnésium, de l'aluminium et du plomb. Nous avons remarqué, au contraire, que le silicium fondu dont nous disposions constituait, pour cette concentration, l'élément électronégatif vis-à-vis du platine, de l'argent et du cuivre. Il était, par contre, électropositif avec le plomb, le fer, le zinc, le magnésium, et l'aluminium.

---

(1) Gore, *J. of the Chem. Soc.*, 22, 1869, p. 368.

Lorsque du silicium fondu est relié par un fil conducteur avec un creuset de substance plus électropositive que lui, contenant de l'acide fluorhydrique à 36 pour 100, la solubilité est sensible. Ainsi, avec le platine, il se dissout à chaud environ $0^g,0014$ de silicium par heure et par centimètre carré. Au contraire, avec un creuset de métal moins électropositif, l'attaque est considérablement ralentie : pour le plomb, elle n'est plus que de $0^g,0002$.

L'influence des forces électromotrices a encore pour conséquence de faire varier la solubilité du silicium avec la nature du métal dans lequel on effectue l'expérience. Le silicium à l'aluminium ne cède dans le platine à chaud que 0,53 pour 100 par heure à l'acide fluorhydrique à 36 pour 100, alors qu'on parvient dans un creuset de cuivre à en dissoudre 2,02 pour 100.

En résumé, on voit que la solubilité du silicium dépend non seulement de la concentration de l'acide fluorhydrique utilisé, mais qu'elle est encore notablement influencée par d'autres facteurs, aux premiers rangs desquels il faut placer les oxydations et la production de forces électromotrices.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la configuration de l'inosite inactive.* Note de MM. **Swigel Posternak** et **Théodore Posternak**, présentée par M. A. Desgrez.

L'inosite inactive, découverte par Scherer dans le muscle, en 1850, puis retrouvée un peu partout dans les règnes animal et végétal, possède, d'après les belles recherches de Maquenne, la constitution chimique d'un alcool cyclique hexatomique. Or, comme l'avait fait remarquer Bouveault, il y a déjà 35 ans, un cyclohexanehexol est susceptible de sept formes stéréoisomères symétriques, qu'à l'exemple de Maquenne, nous représenterons par les fractions :

$$\frac{123456}{0} \quad \frac{12345}{6} \quad \frac{1234}{56} \quad \frac{1235}{46} \quad \frac{1245}{36} \quad \frac{123}{456} \quad \frac{135}{246}.$$

A laquelle de ces formules répond l'inosite de Scherer? La synthèse de celle-ci, réalisée par Wieland et Wishart ([1]), les expériences de Karrer ([2]), de Böeseken et de Julius ([3]) n'ont guère permis de résoudre cette question.

Les propriétés optiques de certains éthers inositophosphoriques naturels nous avaient déjà conduits à éliminer deux des sept formules prévues par la

([1]) *Ber. d. deut. chem. Gesel.*, 47, 1914, p. 2082.
([2]) *Helv. Chim. Acta*, 9, 1926, p. 116.
([3]) *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 45, 1926, p. 489.

théorie. En effet, l'existence du tétraphosphate lévogyre, trouvé dans les germes de blé et reproduit *in vitro* par l'action de la phosphatase des germes sur l'hexaphosphate d'inosite [1], est incompatible avec la formule $\frac{123456}{0}$, de même que l'activité optique du diphosphate d'inosite, également lévogyre, que nous venons de préparer par la même méthode. D'autre part, l'inactivité du monophosphate cristallisé, isolé par Anderson [2] du son de froment, exclut la formule $\frac{1234}{56}$.

Pour trancher entre les cinq formules restantes, nous avons cherché à ouvrir le cycle par oxydation, en nous adressant d'abord aux éthers phosphorés inférieurs d'inosite. Des produits d'attaque, par l'acide nitrique fumant, d'un mélange de mono- et de diphosphate, nous avons retiré un corps ayant la composition d'un monophosphate d'acide tartrique, et qui, après hydrolyse, a fourni les acides tartrique racémique et mésotartrique; ce dernier fait permet d'écarter la formule $\frac{135}{246}$, dans laquelle tous les oxhydriles sont en position *trans*.

Ensuite, nous avons pu nous convaincre que, contrairement à l'opinion généralement admise, l'oxydation par le permanganate de potassium (du moins dans des conditions déterminées : milieu alcalin; 2,15 o pour 1^{mol} de substance; t^{0} de 0°) ne détruit pas complètement l'inosite libre, mais la transforme en un mélange d'acides bibasiques. Les acides oxalique et tartrique en représentent environ 6 pour 100; près de 30 pour 100 de l'inosite mise en œuvre s'y retrouvent sous forme d'un mélange complexe d'acides trioxyglutariques et tétraoxyadipiques, d'où l'on a pu séparer, grâce à sa faible solubilité dans l'eau et l'alcool, 2 à 3 pour 100 d'acide *allomucique*.

Tablettes carrées, solubles dans un peu plus de 8^{vol} d'eau bouillante, fondant avec décomposition à 176° (chauffe rapide). Le mélange avec l'acide *dûment purifié* de Fischer [3] a le même point de fusion. L'acide allomucique ayant la configuration

$$\begin{array}{ccccccccc} & & H & & H & & H & & H & & \\ & & | & & | & & | & & | & & \\ CO^2H & - & C & - & C & - & C & - & C & - & CO^2H \\ & & | & & | & & | & & | & & \\ & & OH & & OH & & OH & & OH & & \end{array}$$

on est conduit à attribuer à l'inosite de Scherer la formule $\frac{12345}{6}$.

---

[1] S. et Th. Posternak, *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 261.

[2] *J. of Biol. Chem.*, 18, 1914, p. 44.

[3] L'acide allomucique, préparé d'après E. Fischer (*Ber. d. deut. chem. Gesel.*, 24, 1914, p. 2136), contient des quantités sensibles d'acide mucique. On le sépare en ajoutant à la solution aqueuse du sel ammoniacal 2^{vol} d'alcool; le mucate d'ammonium cristallise rapidement, l'allomucate reste en solution.

Il découle de l'ensemble de nos essais que, dans le monophosphate d'Anderson, le phosphoryle est attaché au carbone 3 ou 6 et que, dans le diphosphate lévogyre, le deuxième phosphoryle se trouve en position *ortho* ou *méta* par rapport au premier. Pour donner naissance à l'acide allomucique, l'ouverture du cycle a dû se faire entre les carbones 5 et 6 ou 6 et 1. Mais il est probable que l'oxydation rompt le cycle indifféremment entre les autres carbones, en produisant les acides talomucique et saccharique racémiques et, par dégradation, les trioxyglutariques correspondants.

A en juger, d'après ce qui se passe dans la graine, pendant la germination et le développement de la plantule, l'inosite est soumise à une décyclisation au cours du métabolisme. L'hexaphosphate d'inosite commence par perdre une grande partie de son acide phosphorique et les éthers inférieurs qui en résultent se transforment en d'autres composés, parmi lesquels l'acide nucléique occupe une place prépondérante. L'acide ribose-phosphorique des nucléotides semble être en filiation avec le monophosphate d'inosite, le diphosphate formerait de l'acide glucose-diphosphorique, etc.

L'inosite inactive de Scherer nous apparaît dès lors comme une matière de réserve hydrocarbonée, qui, grâce à sa configuration *spéciale*, est susceptible de donner naissance à des substances variées, suivant le mode et le lieu d'ouverture du cycle, ce lieu étant déterminé lui-même par la position des phosphoryles.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du chlorure, du bromure et de l'iodure de cyanogène sur le malonate d'éthyle sodé. Synthèse des éthers éthane et éthène tétracarbonique*. Note [1] de MM. **Georges Mignonac** et **Odd W. Rambeck**, présentée par M. Paul Sabatier.

En faisant agir le chlorure de cyanogène sur le malonate d'éthyle sodé en présence d'alcool A. Haller [2] a préparé pour la première fois le cyanomalonate d'éthyle.

Nous avons repris cette réaction et nous avons remarqué que si l'on dirige, dans la solution alcoolique du dérivé sodé, maintenue à la température ordinaire (12-15°), un courant très lent de chlorure de cyanogène, on

---

[1] Séance du 6 mai 1929.

[2] *Comptes rendus*, 95, 1882, p. 142; *Ann. Chim. Phys.*, 6e série, 16, 1889, p. 403.

observe une précipitation abondante de cyanate de sodium et l'on obtient surtout de l'*éther éthylmalonique*. Si l'on suit les indications de Haller, c'est-à-dire si l'on met en œuvre un courant rapide de chlorure de cyanogène, la température s'élève jusqu'au point d'ébullition de l'alcool et le *cyanomalonate d'éthyle* devient le produit prépondérant, mais celui-ci bout mal et est difficile à purifier.

Ces observations nous ont conduit à établir que le malonate d'éthyle sodé est, en solution dans l'alcool, partiellement dissocié :

$$NaCH(COOC^2H^5)^2 + C^2H^5OH \rightleftharpoons H^2C(COOC^2H^5)^2 + C^2H^5ONa.$$

Dans ce système en équilibre, le chlorure de cyanogène peut réagir soit sur l'éthylate de sodium

$$(1) \qquad C^2H^5ONa + ClCN = C^2H^5Cl + CONNa,$$

soit sur le malonate sodé

$$(2) \qquad (C^2H^5OOC)^2CHNa + ClCN = NaCl + (C^2H^5OOC)^2CHCN$$

dans le cas de la réaction (1) le chlorure d'éthyle formé peut à son tour se combiner au malonate sodé

$$(3) \qquad (C^2H^5OOC)^2CHNa + ClC^2H^5 = NaCl + (C^2H^5OOC)^2CHC^2H^5$$

et cette dernière réaction donne naissance à l'éthylmalonate d'éthyle.

A froid et par addition lente de chlorure de cyanogène on provoque surtout les réactions 1 et 3; à chaud et en présence d'un excès de chlorure de cyanogène c'est la réaction 2 qui devient prépondérante.

Cette manière de voir est encore confirmée par le fait qu'il est possible d'obtenir, presque exclusivement, la réaction 2, si l'on supprime l'alcool. En effet, en traitant le malonate d'éthyle sodé, soigneusement desséché, en suspension dans l'éther anhydre, par un courant de chlorure de cyanogène le rendement en éther cyanomalonique est considérablement augmenté (80-90 pour 100) et ne dépend pas, comme dans le cas précédent, de la vitesse du courant de chlorure de cyanogène et de la température. Au moyen de cette technique nous avons pu obtenir un produit *pur*, dont les constantes diffèrent très sensiblement de celles indiquées jusqu'ici :

Eb. 120-130° sous 25mm; $d_4^{20} = 1,0931$; $n_D^{20°}$ 1,4203 (Haller).
Eb. 138-140° sous 14mm; $d_4^{20} = 1,1128$; $n_D^{20°}$ 1,4295 (Mignonac, Rambeck).

Le *bromure de cyanogène* agit sur le malonate d'éthyle sodé d'une

manière très différente. Que l'on opère en solution éthérée ou alcoolique, il ne se forme que peu d'éther cyanomalonique ; mais on remarque un dégagement d'acide cyanhydrique. Le produit de la réaction est en majeure partie constitué par de l'éthène tétracarbonate d'éthyle :

$$(C^2H^5CO^2)^2 : C = C : (CO^2 - C^2H^5)^2$$

mélangé d'un peu d'éthane tétracarbonate d'éthyle :

$$(C^2H^5CO^2)^2CH - CH(CO^2C^2H^5)^2.$$

C'est même là une excellente méthode de préparation de l'éthène tétracarbonate d'éthyle ($R^t = 60$ pour 100).

Avec l'*iodure de cyanogène* on n'observe ni dégagement d'acide cyanhydrique ni formation d'éthène tétracarbonate d'éthyle, mais production presque exclusive d'éthane tétracarbonate d'éthyle.

Mécanisme. — Si nous comparons le caractère négatif de l'halogène à celui du groupement (C ⋮ N) dans les halogénures de cyanogène, celui du chlore est plus accentué, celui de l'iode moindre et celui du brome très voisin. On conçoit que l'addition de la molécule d'halogénure de cyanogène sur le malonate d'éthyle sodé, pris sous sa forme énolique (I), puisse être *orientée* par le métal alcalin. Le chlorure de cyanogène conduit au produit intermédiaire (II), le bromure a un mélange de (III) et de (IV), l'iodure à (V).

$O - C^2H^5$	$O - C^2H^5$	$O - C^2H^5$	$O - C^2H^5$	$O - C^2H^5$
|	|	|	|	|
$C - ONa$	$C \langle {ONa \atop Cl}$	$C \langle {ONa \atop Br}$	$C \langle {ONa \atop CN}$	$C \langle {ONa \atop CN}$
‖	|	|	|	|
$C - H$	$CH - CN$	$CH - CN$	$CH - Br$	$CH - I$
|	|	|	|	|
$CO^2C^2H^5$	$CO^2C^2H^5$	$CO^2C^2H^5$	$CO^2C^2H^5$	$CO^2C^2H^5$
(I).	(II).	(III).	(IV).	(V).

(II) et (III), par perte de NaCl et NaBr, conduisent au cyanomalonate d'éthyle.

(IV), par perte de NaCN, conduit au bromomalonate d'éthyle

$$(C^2H^5CO^2 - CHBr - CO^2C^2H^5),$$

mais, celui-ci, peu stable, est, en grande partie, détruit avec dégagement d'acide bromhydrique et formation d'éthène tétracarbonate d'éthyle [1].

---

[1] Si l'on substitue l'éther méthylique à l'éther éthylique, le dérivé bromé intermédiaire est stable et la réaction est orientée vers la production d'éthane tétracarbonate de méthyle.

Cependant, une faible partie réagit sur l'éther malonique sodé et donne lieu à la formation d'un peu d'éthane tétracarbonate d'éthyle.

V, par perte de NaCN, conduit à l'iodomalonate d'éthyle, celui-ci est stable, et, par action sur l'éther malonique sodé, conduit exclusivement à l'éther-éthane tétracarbonique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stabilité comparée des isomères suivant leurs spectres d'absorption.* (*Déshydratation de glycols, isomérisation d'oxydes d'éthylène.*) Note de Mme **Ramart-Lucas** et M. **F. Salmon-Legagneur**, présentée par M. Georges Urbain.

Il a été établi (¹) que la connaissance des spectres d'absorption dans l'ultraviolet permet généralement de prévoir les transpositions intramoléculaires quand elles sont déterminées par la chaleur.

Nous exposerons ici une étude sur la déshydratation de glycols et sur l'isomérisation d'oxydes d'éthylène. Dans le groupe (a) sont réunis des glycols bitertiaires et les oxydes d'éthylène correspondants; dans le groupe (b), des glycols primaires tertiaires.

(a)
- $(C^6H^5)^2=C(OH)—C(OH)=(CH^3)^2$; $(C^6H^5)^2C—C=(CH^3)^2$ (avec pont O) → $(C^6H^5)^2=C.CO.CH^3$ (avec CH^3) (1)
- $C^6H^5—C(CH^3)(OH)—C(OH)(CH^3)—C^6H^5$; $C^6H^5(CH^3)C—C(CH^3)C^6H^5$ (avec pont O) → $C^6H^5—C.CO.C^6H^5$ (avec $(CH^3)^2$) (2)

Deux stéréoisomères (P.F. 122° et 117°). Deux stéréoisomères (P.F. 107° et 52°).

(b) $C^6H^5—C(R)(OH)—CH^2OH$ → $C^6H^5(R)CH.CHO$, $C^6H^5CH^2CO.R$, $C^6H^5CO.CH^2.R$

($R=CH^3$, $C^6H^5CH^2$).

Par isomérisation des oxydes d'éthylène ou déshydratation des glycols du groupe (a), il ne peut se former que deux cétones : l'αα-diphénylbutanone (cétone 1) ou la diméthylphénylacétophénone (cétone 2). La déshydratation des glycols du groupe (b) peut conduire pour chacun d'eux soit à une aldéhyde, soit à deux cétones isomères (voir le schéma ci-dessus).

Nous avons mesuré l'absorption de tous ces composés. Les courbes d'absorption des cétones et des aldéhydes sont situées plus près du visible que celles des glycols et des oxydes d'éthylène dont elles dérivent. Dans le

(¹) *Comptes rendus*, **186**, 1928, p. 1301, 1848, 1626; **188**, 1929, p. 636.

groupe (*a*), la courbe d'absorption de la cétone (2) est plus près du visible que celle de la cétone (1). Dans le groupe (*b*), les courbes d'absorption se déplacent vers le visible quand on passe des aldéhydes aux cétones.

D'après les règles données ([1]), si à une certaine température à partir des corps du groupe (*a*) on obtient la cétone (1) et à partir des glycols du groupe (*b*), les aldéhydes, en élevant la température de transformation on doit avoir la cétone (2) comme produit de transposition des substances (*a*), et des cétones à partir des glycols (*b*).

Tous ces composés ont été distillés sur des agglomérés de terres d'infusoires entre 200° et 300° sous pression réduite.

Chaque corps du groupe (*a*) a donné surtout la cétone (1); les glycols (*b*) seulement des aldéhydes.

Nous avons effectué ensuite la transformation à des températures comprises entre 400° et 500°. Nous avons ainsi obtenu avec tous les composés du groupe (*a*) en majeure partie un carbure qui prend également naissance quand on chauffe chacune des cétones (1) et (2) à la même température, et dont la courbe d'absorption est très près du visible. Les glycols (*b*) donnent des cétones ou des carbures.

L'ensemble de ces résultats (dont le détail paraîtra prochainement) et de ceux que nous avons obtenus antérieurement rend très vraisemblables les conclusions suivantes :

I. *Si plusieurs isomères* A_1, A_2, A_3, ... *sont soumis à une température croissante, et qu'il se fasse, par transposition, des corps* B, C, D, ..., *ces corps apparaissent dans un ordre tel que la branche ascendante de leurs courbes d'absorption dans l'ultraviolet se déplace vers le visible* (à condition qu'il n'y ait pas de décomposition entraînant l'élimination de radicaux carbonés : CN, CO, CO^2).

II. *La formation de l'un ou l'autre de ces corps* B, C, D, ... *dépendra moins de la structure des composés* A *que de la température à laquelle a lieu la transformation.*

Citons seulement deux exemples parmi les nombreux cas par nous observés :

Les trois glycols et les trois oxydes du groupe (*a*) chauffés à 200°-300° donnent la même cétone (1); ces mêmes glycols, oxydes, ainsi que les cétones (1) et (2), conduisent à un carbure unique quand on les chauffe à 500°.

Les glycols $(C^6H^5)^2C.OH.CH^2OH$ et $C^6H^5.CHOH.CHOH.C^6H^5$

([1]) *Loc. cit.*

chauffés à 200°-300° donnent tous deux $(C^6H^5)^2.CH.CHO$; ces mêmes glycols, ainsi que la diphénylacétaldéhyde à 500° donnent tous trois la désoxybenzoïne.

On peut prévoir des résultats différents quand au lieu de déterminer ces transpositions par la chaleur on les détermine par un réactif. En effet, ce dernier, susceptible de donner un composé d'addition intermédiaire avec les glycols et les oxydes, peut agir sélectivement sur l'une des fonctions OH dans les glycols, ou provoquer l'ouverture d'une des liaisons C—O de préférence à l'autre dans l'oxyde. C'est effectivement ce que nous avons observé. Les produits de transformation des glycols et des oxydes (a) sont différents suivant qu'on les traite par SO^4H^2 concentré ou par $(CH^3.CO)^2O$ + trace de SO^4H^2; ce que nous résumons dans le schéma :

$(C^6H^5)^2=C(OH)-C(OH)=(CH^3)^2$, et $(C^6H^5)^2=C-C=(CH^3)^2$ (oxyde, pont O entre les deux C) :

$\xrightarrow{(CH^3CO)^2O + \text{trace } SO^4H^2}$ $(CH^3)^2(C^6H^5)C-CO.C^6H^5$

$\xrightarrow[SO^4H^2 \text{ conc.}]{}$ $(C^6H^5)^2(CH^3)C.CO.CH^3$

$C^6H^5-C(CH^3)(OH)-C(OH)(CH^3)-C^6H^5$, et $C^6H^5-C(CH^3)-C(CH^3)-C^6H^5$ (oxyde, pont O entre les deux C) :

$\xrightarrow[SO^4H^2 \text{ conc.}]{(CH^3CO)^2O + \text{trace } SO^4H^2}$ $(C^6H^5)^2(CH^3)C.COCH^3$

Donc si au lieu de déterminer les transformations par simple échauffement elles se font sous l'influence d'un réactif, la formation de tel ou tel isomère dépend de la nature et de la concentration du réactif.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Sur la corrosion d'un cristal de dolomie par un liquide isotrope actif.* Note de M. **L. Royer**, présentée par M. Pierre Termier.

J'ai décrit récemment [1] une série d'essais qui montrent qu'un cristal holoèdre peut prendre dans la corrosion par un liquide isotrope actif des formes hémièdres holoaxes.

---

(1) L. Royer, *Comptes rendus*, 188, 1929, p. 1176-1178.

Depuis j'ai répété ces mêmes essais sur la dolomie dont la symétrie n'est n'est plus holoèdre, mais seulement parahémièdre.

Dans la dolomie, le plan d^1 $(01\bar{1})$, normal à la face (100) du rhomboèdre p, n'est plus comme dans la calcite un plan de symétrie P. En accord avec cela les figures de corrosion obtenues sur la face p (100) de la dolomie avec l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique sont dissymétriques par rapport au plan d^1 $(01\bar{1})$.

Il en est de même pour les figures résultant de l'attaque de la face p(100) aussi bien par des acides organiques *inactifs* que par des acides *actifs :* dans l'un comme dans l'autre cas les figures de corrosion sont dissymétriques.

Si on limite donc ces observations à une seule face p, on ne constate aucune différence entre la corrosion en milieu actif et celle en milieu inactif. Tout se passe toujours comme si la symétrie de la face p(100) en expérience intervenait seule dans la détermination des figures de corrosion.

Une différence apparaît par contre d'une manière bien frappante quand on examine les résultats de l'attaque sur les six faces d'un même rhomboèdre de clivage.

1. *Essais avec des acides organiques inactifs.* — L'attaque a été faite avec des solutions concentrées à chaud des acides inactifs suivants : tartrique racémique, antitartrique, malique, glycérique, pyruvique, mucique, lévulinique et camphorique.

Les trois faces (100), (010), (001) aboutissant à une des extrémités de l'axe ternaire ont des figures de corrosion identiques entre elles ; il en est de même pour les figures des trois faces opposées $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$, $(00\bar{1})$ aboutissant à l'autre extrémité de l'axe ternaire.

Mais les figures des faces (100) et $(\bar{1}00)$ sont différentes ; elles sont énantiomorphes l'une de l'autre par rapport au plan d^1 $(01\bar{1})$ normal à la face (100).

Ces conditions sont en accord avec l'existence dans la dolomie des éléments de symétrie A^3C, et de ceux-là seuls.

Ces essais avec les acides organiques inactifs mènent aux mêmes conclusions que celles que Garrabos [1] avait tirées de ses expériences sur la dolomie.

2. *Essais avec des acides organiques actifs.* — La corrosion a été obtenue

---

[1] Garrabos, *Bulletin Soc. franç. de Minéralogie*, 49, 1926, p. 111-127.

avec les formes actives des acides suivants : tartrique, malique, aspartique, glucosique et avec les amines-acides alanine et leucine.

Comme dans les essais précédents, les figures de corrosion sont toujours identiques entre elles, d'une part sur les faces (100), (010), (001) et d'autre part sur les faces opposées $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$, $(00\bar{1})$.

De même les figures de la face (100) sont différentes de celles de la face opposée $(\bar{1}00)$; mais contrairement à ce qui a lieu avec les acides inactifs, ces deux sortes de figures ne sont plus énantiomorphes l'une de l'autre.

Elles sont totalement dissemblables quant à leurs contours et à leurs positions.

Ainsi l'acide glucosique actif donne sur la face p (100) des figures qui ont la forme d'un trapèze à contours bien rectilignes et dont les bases ont même direction que la trace du plan d^1 $(01\bar{1})$. Sur la face opposée $(\bar{1}00)$ ce même acide donne des figures en forme d'un arc limité d'un côté par une droite et de l'autre par un segment de cercle. Le côté rectiligne fait avec la trace de d^1 $(01\bar{1})$ un angle d'environ 23°.

Ainsi les figures de corrosion obtenues avec les acides actifs sur les deux faces opposées (100) et $(\bar{1}00)$ ne sont plus, comme ces faces elles-mêmes, symétriques par rapport à un centre de symétrie C. Il n'existe plus aucune relation de symétrie entre elles.

Sur le simple vu de ces figures produites par les acides actifs, on serait tenté d'attribuer à la dolomie comme seul élément de symétrie un axe ternaire A^3 et de classer ce minéral dans la tétartoédrie ternaire.

Les figures obtenues par contre avec les acides inactifs sont en accord avec la parahémiédrie ternaire.

La symétrie réelle de la dolomie étant celle de la parahémiédrie ternaire, ces essais mettent en évidence qu'un cristal parahémièdre décroissant dans un milieu actif peut parfaitement bien prendre des formes tétartoèdres.

C'est un exemple de plus qui montre que « ce qui intervient dans la détermination des formes cristallines, c'est la combinaison des deux symétries du cristal et de la solution » [1].

---

[1] G. Friedel, *Comptes rendus*, 184, 1927, p. 789-791.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Variation diurne du potentiel électrique de l'air et déperdition électrique pendant le mois de septembre* 1928 *à l'Observatoire de Ksara* (*Liban*). Note de M. **Jean Chevrier.**

Les mesures ont été effectuées au pavillon magnétique, construction peu élevée, dans les conditions suivantes : pente faible du terrain, air très sec. Collecteur : fil de cuivre de 15/10, de $19^m,96$ de long, tendu par un ressort sous une traction d'une dizaine de kilogrammes suivant une horizontale sensiblement perpendiculaire à la direction des vents dominants. Hauteur au-dessus du sol à la sortie du pavillon : $2^m,10$, à l'autre bout $2^m,30$. Isolants : soufre paraffiné résistant à la chaleur, éloignant les araignées par leur odeur d'hydrogène sulfuré. Égaliseur de potentiel radioactif au milieu de l'antenne à $2^m,10$ au-dessus du sol. Prise de terre : treillage en cuivre ($0^m,80 \times 3^m$) enfoui à $0^m,30$ au sud du pavillon. Électroscope de Wulff légèrement modifié. Constatation faite, j'ai diminué de moitié la vitesse de fuite en remplaçant par une douille de cuivre la vis molettée serrant sur la borne de l'électroscope le fil de liaison avec le collecteur.

Technique adoptée à défaut d'un enregistrement continu : autant que possible à toutes les heures et demi-heures du jour, j'ai fait dix lectures, chacune à 30 secondes d'intervalle; leur moyenne a été adoptée comme valeur du potentiel à l'heure et à la demi-henre correspondante.

H...........	0	0,30	1	1,30	2	2,30	3	3,30
V...........	76,6	62,4	60,4	54,4	50,9	49,0	48,0	49,8
H...........	4	4,30	5	5,30	6	6,30	7	8
V...........	44,8	42,1	36,8	40,2	51,1	49,9	99,2	139,5
H...........	8,30	9	9,30	10	10,30	11	11,30	12,30
V...........	114,0	111,4	111,2	107,1	107,5	107,5	103,4	108,9
H...........	13	13,30	14	14,30	15	15,30	16	16,30
V...........	100,7	108,9	112,7	129,2	121,3	121,1	126,8	128,3
H...........	17	17,30	18	18,30	19,30	20	20,30	21
V...........	130,3	126,0	124,8	121,0	95,1	93,6	108,4	111,8
H...........	21,30	22	22,30	23	23,30	24		
V...........	94,3	81,4	82,3	93,8	80,7	76,6		

Il y a deux minima, l'un d'environ 40 volts entre 4 et 6^h, l'autre moins accentué entre 12 et 14^h, ainsi que deux maxima, l'un très aigu de 140 volts à 8^h, l'autre moins net entre 16 et 18^h, autant que l'on puisse conclure d'une aussi courte période pendant laquelle je n'ai pu négliger les

jours agités au seul profit des jours calmes, sans risquer de réduire par trop le nombre des observations. Les écarts, différence entre la plus grande et la plus petite des valeurs obtenues par les 10 lectures à l'heure et à la demi-heure, montrent : 1° une situation calme de 0 à 5^h; 2° un maximum d'agitation aux environs de 11^h; 3° un accord satisfaisant entre la variation diurne moyenne et la variation diurne pour les jours les plus calmes.

Déperdition électrique. — Conducteur : cylindre en aluminium de 45^{cm} de haut, de 0^{cm},5 de diamètre muni à son extrémité inférieure d'une douille en cuivre permettant de le placer sur la borne de l'électroscope. Pour ces mesures, j'ai emprunté à M. Maurain technique et notations (Mathias, *Traité d'Électricité atmosphérique et tellurique*, Paris, 1924, p. 95). J'ai déterminé les quantités

$$a' = \frac{1}{t}\left(\log\frac{V_0}{V} - \frac{c'}{c+c'}\log\frac{V'_0}{V'}\right)$$

pour les charges positives et pour les charges négatives, aussi souvent que possible, en principe à l'heure et à la demi-heure, à l'angle nord-est du pavillon magnétique.

Charges positives

H.....	1	2	4,30	5	9	9,30	10,30	11	13,30	14
$a'.10^3$.	2,2	1,8	1,9	2,6	2,0	1,3	1,4	1,7	2,6	1,3
H.....	15	15,30	16	16.30	17	17,30	20,30	23		
$a'.10^3$.	1,1	1,0	0,9	1,5	1,0	1,1	1,2	1,8		

Charges négatives

H.....	0,30	1,30	4	8,30	9	9.30	10	18,30	11	11,30
$a'.10^3$.	2,3	2,9	2.7	1.3	2.0	1,8	1.7	1,1	1,6	1,1
H.....	13,30	14,30	15,30	16	16.30	17	17,30	21	22	23,30
$a'.10^3$.	1,5	1,3	2,1	1,9	1,8	1.2	1,9	1,7	2,6	2,6

La déperdition pour les deux sortes d'électricité passe par un maximum entre 4 et 6^h, c'est-à-dire au moment où le potentiel est minimum. Minima entre 15 et 17^h pour les charges positives, la déperdition ne paraît pas présenter un minimum aussi net pour les charges négatives. La valeur moyenne de a' pour les charges positives est 0,0016 et pour les charges négatives, 0,0018. Le rapport de cette dernière valeur à la première est 1,1, nombre trouvé en plaine par d'autres observateurs. A cause du petit nombre des observations, ces résultats appellent de plus nombreuses mesures.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *La vie latente des grains de pollen dans le vide à 271° C. au-dessous de zéro.* Note de M. **Paul Becquerel**, présentée par M. Louis Mangin.

Nos dernières recherches sur la vie latente des graines desséchées dans le vide à la température de l'hélium liquide qui n'avait pas dépassé — 269°,2 C. ont établi qu'il était possible de suspendre la vie du protoplasme des cellules de leur embryon sans provoquer leur mort ([1]). Nous nous sommes alors demandé si dans les mêmes conditions le protoplasme des grains de pollen de certaines fleurs ne présenteraient pas les mêmes phénomènes.

On sait que la durée du pouvoir germinatif des grains de pollen est très courte. Les expériences de M. L. Mangin ([2]) et celles plus récentes de M. S. Nohara ont démontré que dans les conditions naturelles, à la température ordinaire et à l'obscurité, les grains de pollen, pour les espèces les plus résistantes, ne conservent leur pouvoir germinatif que de 70 à 80 jours.

D'après M. S. Nohara ([3]) c'est dans l'air sec que les grains de pollen gardent le plus longtemps leur vitalité.

En nous servant de la baryte caustique anhydre, nous avons desséché progressivement dans l'air sec des grains de pollen d'*Antirrhinum majus*, variété pourpre et de *Nicotiana tabacum*, variété Havane. Après avoir vérifié leur pouvoir germinatif au bout de deux mois, nous les avons placés dans des petits tubes de verre où nous avons réalisé le vide avec l'aide d'une pompe rotative de Gaiffe donnant le $\frac{1}{10000}$ de millimètre de mercure. Ce vide a été ensuite achevé par une pompe en quartz à condensation dite de Langmuir, jusqu'à ce que le vide ne fût plus mesurable à la nouvelle jauge Dunoyer qui marque la pression limite du $\frac{1}{100\,000}$ de millimètre de mercure. Le 11 décembre les tubes fermés à la flamme et détachés de l'appareil furent transportés au laboratoire cryogène de Leyde.

M. le professeur W.-J. de Haas les plongea dans l'hélium liquide pendant 7 heures, où la température passa de — 269° à — 271°,7 C. Les tubes m'ont été renvoyés ensuite et je les ai conservés dans mon laboratoire. Le 30 avril dernier j'ai ouvert deux tubes, conservant les autres pour des expé-

---

([1]) Paul Becquerel, *Comptes rendus*, **181**, 1925, p. 805.

([2]) Louis Mangin, *Bull. Soc. Bot. France*, **33**, 1886, p. 337.

([3]) S. Nohara, *Japanese journal of Botany*, **2**, 1923, p. 31.

riences ultérieures. J'ai ensemencé les grains de pollen sur de la gélose à 10 pour 100 de saccharose, dans des cellules humides van Tieghem stérilisées, que j'ai portées pendant 24 heures dans une étuve à la température constante de 25° C. J'ai ensuite examiné au microscope s'il y avait des germinations. Le tableau ci-dessous nous présente les résultats.

	Pollen d'*Antirrhinum*.		Pollen de *Nicotiana*.	
Date du contrôle du pouvoir germinatif.	Pouvoir germinatif pour 100 grains.	Longueur moyenne des tubes polliniques en micron.	Pouvoir germinatif pour 100.	Longueur moyenne des tubes polliniques. en microns.
		μ		μ
1er octobre grains fraîchement recueillis	87	250 à 480	90	960 à 1680
5 décembre après 2 mois dans l'air sec	35	200 à 500	42	960 à 2000
30 avril après 7 mois dans l'air sec.	0	0	0	0
30 avril après 5 mois dans le vide 7 heures à —269° C. et —271°,7.	36	260 à 500	42	1000 à 2000

On constate ainsi que le pouvoir germinatif des grains de pollen des deux espèces expérimentées s'est affaibli dans l'air sec à l'abri de la lumière. Il est tombé à 35 pour 100 pour l'*Antirrhinum* et à 42 pour 100 pour le *Nicotiana* au bout de deux mois. Mais à partir du 5 décembre où ils ont été placés dans le vide, pendant cinq mois leur pouvoir germinatif a cessé de décroître. Il s'est maintenu intégralement, la longueur des tubes polliniques restant la même dans les germinations. Par contre les grains de pollen témoins conservés dans l'air sec pendant ce temps avaient pour les deux espèces perdu leur faculté germinative.

D'autre part le séjour des grains de pollen, dans le vide pendant 7 heures dans l'hélium liquide à une température allant jusqu'à — 271°,7, n'a en rien altéré leur pouvoir germinatif.

Or comment expliquer la vie latente de ces grains de pollen dans le vide, pendant les 7 heures d'action de cette basse température, une des plus extrêmes que l'on ait pu réaliser?

A cette basse température il n'y a plus ni eau liquide, ni atmosphère gazeuse, ni réactions chimiques. Le protoplasma des cellules plus dur que le granit a perdu non pas sa nature colloïdale, mais son état colloïdal absolument nécessaire aux phénomènes physico-chimiques de l'assimilation et de la désassimilation. On ne peut pas parler, dans ces conditions exceptionnelles, d'une vie aussi ralentie que possible. Il s'agit donc d'une vie suspen-

due analogue à celle que nous avons déjà obtenue pour les spores des Bactéries, des Champignons et pour les graines.

Maintenant à la température ordinaire dans ce vide extrêmement élevé la vie a-t-elle été suspendue?

C'est ce qu'il est difficile d'affirmer: mais si la vie des grains de pollen n'a été que très ralentie, ce n'est plus la vie ralentie aérobie classique, mais bien une vie ralentie anaérobie intramoléculaire, comme celle que nous avons déjà mise en évidence pour les spores et les graines que nous avons conservées dans les milieux irrespirables, dépourvus d'oxygène. Nos expériences en cours sur la vie latente des grains de pollen dans les gaz inertes nous fixeront bientôt sur ce point.

La démonstration expérimentale, que nous apportons aujourd'hui, du fait que l'on peut dans certaines conditions suspendre la vie des grains de pollen, ou la ralentir presque indéfiniment, n'a pas seulement un intérêt biologique, elle peut aussi avoir des conséquences pratiques dans le domaine de l'horticulture, car elle permettra de conserver les grains de pollen autant de temps que l'on voudra pour obtenir des fertilisations ou des hybridations de certaines espèces, plantes qui vivent souvent très éloignées les unes des autres, comme les Palmiers, les Orchidées, etc.

PHARMACODYNAMIE. — *Applications pharmacologiques de la technique du rein transporté au cou.* Note de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. Charles Richet.

Nous nous proposons aujourd'hui de montrer quel parti le pharmacologiste peut tirer d'une méthode qui, à notre connaissance du moins, n'est pas encore sortie du domaine de la physiologie. Cette méthode, dont Tournade [1] a, croyons-nous, le premier fait usage, mais dont malheureusement il n'a pas publié la technique détaillée, consiste à sectionner l'artère et la veine rénales et à anastomoser au moyen de tubes de Payr, celle-ci avec la jugulaire, celle-là avec la carotide. De ce rein, on enregistre ensuite les variations de volume avec l'oncographe de Hallion et Comte.

Au point de vue pharmacologique cette méthode peut être employée soit chez l'animal décapsulé seul, soit successivement sur deux animaux, l'un à surrénales intactes, l'autre surrénalectomisé.

---

[1] Tournade, *Ann. de Physiologie*, 1, 1925, p. 294. — Tournade et Hermann, *C. R. Soc. Biol.*, 94, 1926, p. 657.

I. *Recherches sur l'animal surrénalectomisé seul.* — Sur le rein préparé comme il vient d'être dit, tout comme sur celui perfusé avec la solution de Ringer ([1]), l'adrénaline produit une forte diminution de volume. Comme de nombreux auteurs l'ont déjà établi, l'action vaso-constrictive de l'adrénaline est donc bien périphérique.

Les alcaloïdes de l'ergot, et en particulier l'ergotamine, provoquent eux aussi une forte diminution de volume du rein transporté au cou. Contrairement aux affirmations quelque peu téméraires de Heymans et Regniers ([2]) qui leur avaient attribué des effets vaso-dilatateurs, les alcaloïdes de l'ergot possèdent donc indubitablement une puissante action vaso-constrictive qui est périphérique et qui ne résulte pas d'une décharge d'adrénaline provoquée par cette substance.

Par contre, l'hordénine ([3]) ne provoque pas de vaso-constriction du rein transporté au cou. L'hypertension provoquée par cette substance s'accompagne toujours d'une augmentation passive du volume du rein.

Il en est de même des substances du groupe de la nicotine et en particulier de la cytisine, de la pelletiérine et de la pseudo-pelletiérine ([4]).

II. *Recherches comparatives sur l'animal décapsulé et sur l'animal à surrénales intactes.* — Pour savoir si une substance provoque ou non une décharge d'adrénaline, il suffit le plus souvent de comparer les variations de volume du rein transporté au cou, que cette substance provoque, d'une part chez l'animal à surrénales intactes, d'autre part chez l'animal ayant subi la décapsulation totale. Si la substance étudiée provoque une décharge d'adrénaline, le pléthysmogramme rénal de l'animal décapsulé montre seulement une expansion passive du rein en rapport avec l'hypertension produite par la substance, tandis que le pléthysmogramme rénal de l'animal à surrénales intactes présente,

---

([1]) F. Nakazawa, *Tohoku journ. of exp. med.*, 5, 1924, p. 204-210.

([2]) C. Heymans et P. Regniers, *Arch. internat. de Pharmacodynamie*, 33, 1927, p. 236-249.

([3]) Ayant constaté que l'action hypertensive de la tyramine et de l'hordénine est supprimée par la nicotine, Baehr et Pick (*Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol.*, 80, 1916-1917, p. 161-163) en avaient déjà conclu que, contrairement à celle de l'adrénaline, l'action de ces amines sur la pression artérielle n'est pas une action périphérique.

([4]) Hazard a attribué à la pseudo-pelletiérine des propriétés atropiniques mais nous avons déjà montré que, contrairement aux affirmations de cet auteur, la paralysie du vague produite par cette substance est du type nicotinique et non du type atropinique. Ajoutons que l'étude que nous avons faite de la pseudo-pelletiérine nous a montré que, comme la nicotine, elle provoque une forte vaso-constriction de la rate et une inhibition des contractions intestinales.

après une expansion passive et transitoire du rein, une diminution brusque et prolongée du volume de cet organe qui traduit l'effet périphérique de l'adrénaline déchargée. Cette méthode n'est peut-être pas aussi élégante et d'un usage aussi général que la technique de l'anastomose sur rénalo-jugulaire, mais elle présente sur celle-ci l'avantage d'être beaucoup plus facile.

Quoi qu'il en soit, la méthode qui vient d'être exposée nous a permis de vérifier l'action excitante de la sécrétion adrénalinique que possèdent la nicotine, la cytisine, la pelletiérine, la pseudopelletiérine et la lobéline.

Elle nous a permis en outre de constater que la choline ([1]), l'acétylcholine chez l'animal atropiné ([2]), enfin le sulfate d'hordénine ([3]) provoquent aussi une décharge d'adrénaline.

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Étude physique et biologique du stérol dextrogyre isolé de la levure de bière.* Note de MM. **René Fabre** et **Henri Simonnet**, présentée par M. E. Leclainche.

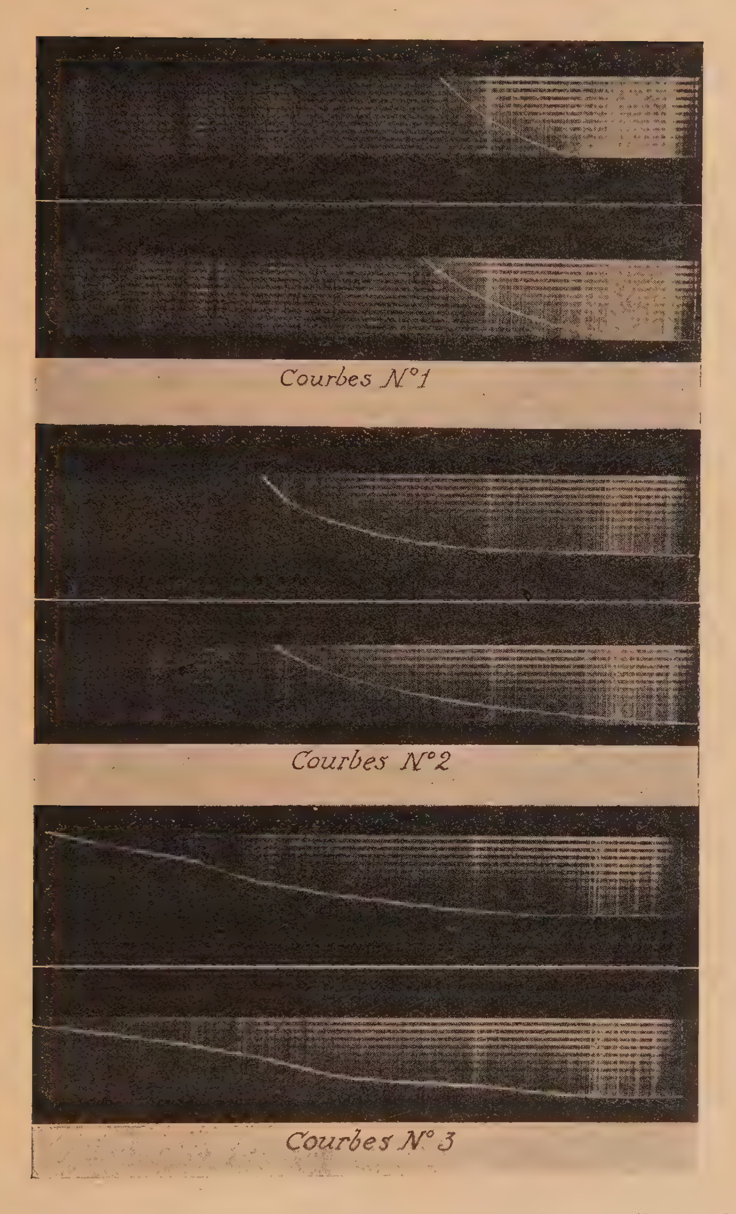
A la suite des recherches d'Ida Smedley Maclean, ainsi que de H. Penau et G. Tanret, on sait qu'il existe dans la levure de bière un mélange de stérols, l'un lévogyre, l'ergostérol, et l'autre dextrogyre, le zymostérol. H. Penau et G. Tanret ont pu, en particulier, isoler à un état de pureté aussi parfait que possible le stérol dextrogyre, à la suite de très nombreux fractionnements ([4]). Le point de fusion et le pouvoir rotatoire spécifique du produit finalement isolé demeurent parfaitement constants pour deux cristallisations successives, ce qui permettait d'étudier avec précision son absorption ultraviolette avant et après irradiation, et son activité antirachitique après l'action des rayons ultraviolets.

([1]) Glaubach et Pick (*Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol.*, 110, 1925, p. 212), l'hypertension provoquée par la choline est due en partie à l'action de celle-ci sur les surrénales.

([2]) C'est par deux mécanismes bien distincts que l'acétylcholine excite la sécrétion adrénalinique chez l'animal normal et chez l'animal atropiné. Chez celui-là, la décharge d'adrénaline résulte de l'hypotension produite par l'acétylcholine (Molinelli, La secrecion de adrenalina, *Thèse méd. Buenos-Aires*, 1926, p. 278). Chez celui-ci, elle est due à une action directe du médicament.

([3]) En employant la technique de l'anastomose surrénale jugulaire, Houssay et Molinelli (*Americ. Journ. of Physiol.*, 76, 1926, p. 551-576) n'ont pas pu déceler l'action excitante que le sulfate d'hordénine exerce sur la sécrétion d'adrénaline.

([4]) H. Penau et G. Tanret, *Comptes rendus*, 188, 1929, p. 1317.



Dans ces trois séries, la courbe supérieure représente l'absorption entre 4500 et 2500 U. A, du stérol irradié, et la courbe inférieure, celle du stérol non irradié.

Courbes n° 1. — Solution alcoolique à 1 pour 200. Cuve : 2^{cm}.
Courbes n° 2. — Solution alcoolique à 1 pour 2000. Cuve : 1^{cm}.
Courbes n° 3. — Solution alcoolique à 1 pour 5000. Cuve : 5^{mm}.

1° *Étude de l'absorption ultraviolette du stérol dextrogyre isolé de la levure de bière.* — L'étude de l'absorption ultraviolette du zymostérol a été pratiquée suivant la technique des spectres imbriqués, utilisée dans des essais antérieurs [1].

Ainsi qu'il est possible de le constater sur les courbes ci-dessus, on n'observe aucun maximum de 4500 à 2500 U. A. D'autre part, alors que le stérol lévogyre présente en solution alcoolique une absorption notable à des dilutions du $\frac{1}{10000}$ à $\frac{1}{100000}$ en cuve de 5^{mm} d'épaisseur, le stérol dextrogyre doit être à une concentration de $\frac{1}{5000}$ pour qu'il soit possible de déterminer l'absorption dans la région 4500-2500 U. A. pour des temps de pose identiques. On savait que le produit dextrogyre était beaucoup moins absorbant que le produit lévogyre; mais aucune courbe d'absorption n'avait encore été tracée d'une façon précise.

L'irradiation pratiquée pendant 45 minutes en atmosphère inerte, et à basse température, sur la solution éthérée du zymostérol ne provoque aucune modification appréciable de la courbe.

2° *Essai biologique du stérol dextrogyre isolé de la levure de bière.* — L'essai biologique du stérol dextrogyre irradié a été effectué avec les précautions que nous avons précisées dans nos précédentes recherches sur la valeur antirachitique de l'ergostérol irradié [2].

On sait que cette technique permet d'apprécier des variations d'activité d'environ 10 pour 100 pour des dilutions de l'ordre du $\frac{1}{100}$ de milligramme. Par la méthode curative, aussi bien que par la méthode préventive, les résultats obtenus en opérant sur des animaux de même souche, sur plusieurs familles de rats blancs, conduisent aux conclusions suivantes :

1° Le zymostérol, obtenu selon la technique de H. Penau et G. Tanret, n'est pas entièrement dénué d'activité après irradiation dans les conditions indiquées.

2° Pour obtenir le même degré de guérison, vérifié par l'examen radiographique, il faut employer des doses de stérol droit au moins 100 fois plus élevées que celles d'ergostérol.

La réaction photochimique conduit donc à un produit faiblement antirachitique, à moins que des traces d'ergostérol, entraînées malgré tous les

---

(1) R. Fabre et H. Simonnet, *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 8e série, **8**, 1929, p. 489.

(2) R. Fabre et H. Simonnet, *Comptes rendus*, **188**, 1929, p. 424.

soins apportés au fractionnement et non décelables à l'examen optique, soient suffisantes pour expliquer la valeur biologique du zymostérol irradié que nous avons étudié.

BIOLOGIE GÉNÉRALE. — *Les conditions de la conjugaison du* Glaucoma scintillans *en cultures léthobactériennes. Action directe et spécifique de certains agents zygogènes.* Note de M. **Édouard Chatton** et Mme **M. Chatton**, présentée par M. F. Mesnil.

Les faits de conjugaison induite chez les Infusoires par les facteurs externes, que nous avons exposés jusqu'ici (1) ont été acquis par l'expérimentation sur les cultures pures mixtes ou monomicrobiennes dans lesquelles le Cilié est entretenu aux dépens d'une seule espèce bactérienne *vivante*.

Elle nous a permis de montrer que, sur un même milieu de composition définie ou non, et tous les autres facteurs étant égalisés, la conjugaison d'Infusoires d'une même lignée est conditionnée par la nature de la bactérie, et que l'action du microbe est, avant tout, le fait des produits de son métabolisme agissant soit par des propriétés d'ordre général (concentration en ions H), soit par des propriétés spécifiques. Mais rien ne permet d'exclure une action plus directe des bactéries en tant qu'aliments libérant au cours de leur digestion par le Protozoaire certains de leurs constituants (2).

Faute d'avoir pu, jusqu'ici, déterminer la conjugaison du *Glaucoma piriformis* en cultures abactériennes (3), nous avons expérimenté avec les cultures léthobactériennes de *Glaucoma scintillans* où l'Infusoire est entretenu aux dépens de cultures monobactériennes vivantes de 3 jours tuées par chauffage à 70° avant l'ensemencement des Ciliés.

D'après notre expérience, les Ciliés ne s'entretiennent pas sur des bactéries tuées dans leurs cultures mêmes (sur gélose par exemple) et transportées dans le milieu neuf pour Infusoires. Il faut que ce milieu ait été

---

(1) *Comptes rendus*, 176, 1923, p. 1091 et 1262; 180, 1925, p. 1137; 185, 1927, p. 400; *C. R. Soc. Biol.*, 93, 1925, p. 675.

(2) Nous avons mis en évidence une action directe de cet ordre, non sur la conjugaison, mais sur la division du *Colpidium campylum*, qui se trouve inhibée quand l'infusoire ingère certain Colibacille qui ne diffère d'ailleurs des autres que par cette action (*Comptes rendus*, 180, 1925, p. 1225).

(3) Réalisées pour la première fois par A. Lwoff et jusqu'ici seulement avec cette espèce.

préalablement travaillé par les bactéries. Dans ces conditions, on n'élimine pas l'action des produits du métabolisme bactérien, dont certains peuvent être zygogènes. C'est ainsi que dans les cultures léthobactériennes à *Bacillus fæcalis alcaligenes* sur eau de foin, la zygose se produit régulièrement. Par contre nous ne la constatons jamais avec les autres bactéries que nous utilisons (Colibacilles, *B. fluorescens*, *B. prodigiosus*, etc.).

En expérimentant avec celles-ci, nous sommes au moins assurés que les substances ajoutées après la mort de la culture microbienne ne sont pas transformées par les bactéries. De plus nous avons porté notre choix sur une bactérie qui ne modifie pas sensiblement le pH du milieu de culture neuf : un *B. prodigiosus* de la collection de l'Institut d'Hygiène et de Bactériologie de Strasbourg, étiqueté Bühl. Elle constitue un excellent aliment aux dépens duquel l'Infusoire prolifère aussi activement et aussi régulièrement que dans les meilleures cultures à bactéries vivantes.

Nous avons essayé sur ce complexe la série des corps que nous avons reconnus comme les plus zygogènes dans les cultures monobactériennes du *Glaucoma scintillans :* $CaCl^2$, $FeCl^3$, l'acide pyruvique, le glucose.

Sans vouloir détailler pour l'instant nos résultats, nous indiquerons que les trois premières substances se montrent aussi activement zygogènes en cultures léthobactériennes qu'en cultures monobactériennes, tandis que la dernière y est complètement inerte.

Dans une Note précédente ([1]), nous n'avions pu que nous borner à constater l'inertie complète du glucose en cultures léthobactériennes et à émettre l'hypothèse que c'est par ses produits de transformation, et en particulier par l'acide pyruvique, qu'il exerce sa puissante action zygogène en présence de bactéries vivantes. L'action de l'acide pyruvique en cultures léthobactériennes étant dès maintenant démontrée, nous considérons l'hypothèse comme vérifiée et la donnons ici comme une des conclusions de nos nouvelles recherches.

Parmi les sels essayés comparativement à $FeCl^3$ et à $CaCl^2$, ceux-ci restent, comme dans l'expérimentation sur les cultures monobactériennes, les plus actifs. De même l'acide pyruvique est le seul à agir dans ces conditions à l'exclusion d'autres acides minéraux ou organiques. Ceci suggère l'idée que les propriétés zygogènes de ces corps sont le fait de leurs anions plutôt que de leurs cations. Organiques ou inorganiques, ces agents paraissent influencer les Infusoires, sans être transformés par les Bactéries.

([1]) *Comptes rendus*, 185, 1927, p. 400.

Il convient cependant de se demander s'ils ne sont point adsorbés par elles.

Quoi qu'il en soit il est permis de parler de « substances zygogènes » pour une espèce infusorienne donnée, sous réserve que leur action zygogène est subordonnée aux autres conditions (crise culturale, pH) que nous avons définies antérieurement.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur un stérol dextrogyre de la levure, le zymostérol.* Note de MM. **H. Pénau** et **G. Tanret**, présentée par M. A. Desgrez.

L'ergostérine, isolée de l'ergot de seigle par Ch. Tanret (1889), fut retrouvée dans la levure de bière par E. Gérard (1895). Son haut pouvoir rotatoire lévogyre, sa faible solubilité dans la plupart des solvants organiques, rendent sa caractérisation et sa purification relativement faciles. Elle est accompagnée dans la levure par un autre stérol dextrogyre découvert en 1928 par Mrs Smedley Maclean (1) et désigné par elle sous le nom de zymostérol. L'étude de ce dernier, en raison de sa difficulté, est restée jusqu'à présent peu avancée.

Préparation. — Après saponification des extraits alcooliques de levure, on isole, par les méthodes ordinaires, un résidu insaponifiable qui, par des traitements éthéro-alcooliques, est séparé en une fraction très lévogyre (qui sert à la préparation de l'ergostérine) et en une seconde fraction optiquement presque inactive. Celle-ci est dissoute à froid dans 15 à 20 volumes d'éther anhydre et fractionnée par concentrations successives; les premières cristallisations, plus dextrogyres que les autres, sont refractionnées à leur tour; par une longue série de cristallisations dans l'éther on obtient un stérol dextrogyre dont le pouvoir rotatoire ne varie presque plus d'un fractionnement à un autre : c'est le zymostérol.

Analyse. — Recristallisé dans l'alcool à 95°, le zymostérol se présente en lamelles cristallines, dont la composition centésimale, d'après nos analyses effectuées par la méthode de Dumas, correspond à la formule $C^{27}H^{42}O^{2}$, $H^{2}O$ qui est celle d'une oxyergostérine.

	Trouvé.			Calculé pour $C^{27}H^{42}O^{2}$, $H^{2}O$.
C	77,39	77,58	77,73	77,88
H	10,73	10,24	10,47	9,45

L'eau de cristallisation ne s'en va que partiellement à froid dans le vide

(1) Ida Smedley Maclean. *Biochem. Journ.*, 22, 1928, p. 22.

sulfurique, la déshydratation totale n'ayant lieu qu'au delà de 80°. Le corps partiellement déshydraté reprend son eau à l'air libre. De son côté, et d'après une microanalyse portant sur un échantillon simplement séché dans le vide sulfurique, Mrs Smedley Maclean avait conclu à la formule $C^{27}H^{42}O$, identique à celle de l'ergostérine dont le zymostérol aurait été un simple isomère.

Propriétés physiques. — En tube effilé fermé, les cristaux fondent à 100-101° : après plusieurs solidifications successives, le point de fusion monte à 106-108°.

Beaucoup plus soluble que l'ergostérine, le stérol se dissout à 18° dans 18 parties d'alcool absolu, 26 d'alcool à 95°, 11 d'éther anhydre, 15 d'acétone. Alors que 1^g d'ergostérine n'est soluble à froid que dans 325 à 350^{cm^3} d'huile (olives ou sésame), le zymostérol se dissout dans 80 volumes des mêmes huiles.

Le pouvoir rotatoire a été pris en solution chloroformique ($CHCl^3$ additionné de $\frac{1}{10}$ d'alcool absolu). A 16°, et par rapport aux raies indigo, verte et jaune de l'arc au mercure, on a eu $[\alpha]_{4360} = +60°,5$; $[\alpha]_{5461} = +39°,9$; $[\alpha]_{5780} = +34°,8$. Mrs Smedley Maclean a indiqué : $[\alpha]_{5461} = +34°$ (en solution éthérée). Le rapport de dispersion $\frac{\alpha I}{\alpha J}$ est ainsi de 1,73 et s'écarte notablement de celui de l'ergostérine qui est de 2,85. Ce même stérol donne $[\alpha]_D = +34°$.

Propriétés chimiques. — La détermination de l'indice d'iode selon la méthode de Hübl a été faite en mettant en présence pendant 18 heures, à $t = 18°$, le stérol cristallisé et un grand excès de réactif iodé. On a ainsi trouvé des nombres compris entre 190 et 201 qui confirment l'existence de trois liaisons éthyléniques déjà établie par Mrs Smedley Maclean : calculé 183,2 (pour le corps hydraté). Parallèlement, et pour l'ergostérine, on a trouvé 209,3 : calculé 190,5. Avec un temps de contact plus court et une quantité trop faible de réactif iodé, l'indice d'iode obtenu est bien moins élevé.

L'éthérification donne des produits assez pénibles à isoler. L'éther benzoïque n'a pu être obtenu cristallisé. L'éther acétique l'a été avec des rendements assez médiocres : ses cristaux fondent à 115° et ont $[\alpha]_D = +20°$. L'analyse élémentaire et la saponification de cette acétine lui assignent la formule $C^{27}H^{40}(C^2H^3O^2)^2$. Le zymostérol possède donc deux fonctions alcooliques. Dans ses réactions il se montre bien plus oxydable que l'ergostérine.

Comme dans le cas des autres stérols, une solution alcoolique de zymostérol précipite par addition de digitonine : obtenu dans les mêmes conditions expérimentales que l'un de nous a précisées avec Mlle Z. Hardy (1), le complexe formé renferme 28,6 pour 100 de zymostérol.

En présence d'anhydride acétique et de SO^4H^2 pur, le zymostérol donne la réaction verte de Liebermann, mais avec un stade d'arrêt au bleu, très caractéristique. La réaction de Salkowsky est négative. Avec $SbCl^5$ on a une légère coloration rose, soit que celle-ci soit caractéristique du zymostérol lui-même, soit qu'elle soit due aux traces d'ergostérine qui peuvent encore souiller le produit terminal. De même, le zymostérol donne encore faiblement la réaction de Rosenheim (coloration bleue avec l'hydrate de chloral fondu) si intense avec l'ergostérine.

Un kilogramme de levure fraîche contient environ 1^g à 1^g,50 d'ergostérine et 1^g de zymostérol.

En résumé, la levure de bière contient au moins deux stérols : l'ergostérine lévogyre et le zymostérol dextrogyre. Bien qu'il soit difficile d'affirmer que ce dernier ait pu être isolé à l'état d'absolue pureté, on peut dire qu'entre les deux corps il existe non pas de simples dissemblances d'ordre stéréochimique, mais une différence plus profonde de constitution moléculaire, la formule du zymostérol concordant avec celle d'une oxyergostérine.

SÉROLOGIE. — *Préparation d'un sérum hyperactif contre la peste bovine.* Note (2) de M. **H. Jacotot**, présentée par M. Roux.

Le sérum antipestique, dont la préparation a été établie en 1897 par Kolle et Turner au Transvaal et presque simultanément par Carré et Fraimbault en Indochine, est un sérum d'activité relativement peu élevée : c'est par dizaines de centimètres cubes qu'il faut l'injecter pour préserver avec quelque certitude de la peste des animaux sensibles ; à titre curatif, il n'agit qu'à dose massive et son emploi dans ces conditions ne peut être que rarement pratiqué ; dans la méthode dite de séro-infection enfin, seule vaccination mise en œuvre jusqu'à présent contre la peste bovine, il ne faut pas moins de 50 à 100^cm³ de sérum par tête de bovidé, ce sont là du moins les doses recommandées par les établissements qui produisent ce sérum de façon suivie.

---

(1) H. Pénau et Z. Hardy, *J. Pharm. et Ch.*, 8e série, 9, 1929, p. 145.

(2) Séance du 6 mai 1929.

Il est à remarquer aussi que, quelle que soit la méthode adoptée pour la préparation des animaux fournisseurs — injections de sang ou de liquide de lavage péritonéal selon des modes variées — les divers sérums antipestiques sont, à égalité de prix, tout à fait comparables quant à leur activité.

Nous nous sommes demandé si l'emploi des pulpes organiques, qui sont utilisées déjà un peu partout à la préparation de vaccins sur lesquels des espoirs sérieux sont fondés, ne permettrait pas d'obtenir un sérum plus actif que ceux qu'on utilise actuellement.

Voici très succinctement le protocole de nos essais et les résultats qu'ils nous ont donnés.

Préparation du sérum. — Deux bœufs annamites adultes choisis dans le troupeau de nos fournisseurs de sérum et qui, six mois avant, avaient été immunisés par séro-infection, ont reçu chacun, sous la peau, en août 1928, d'une part 1 litre du sang virulent d'un veau de passage, et d'autre part 350^{cm^3} d'une pulpe obtenue par broyage de la rate et des poumons du même veau. On les a saignés ultérieurement et à cinq reprises 8, 15, 22, 29, et 36 jours après ces inoculations.

Leurs sérums mélangés ont été conservés depuis à la température ordinaire, dans une salle faiblement éclairée mais sans précautions spéciales : le produit date aujourd'hui de six mois et son activité environ quatre fois plus grande que celle des sérums antérieurement préparés par la méthode usuelle ne semble pas avoir diminué. Nous l'avons employé, à des doses diverses, comparativement avec des sérums préparés par injections aux bœufs fournisseurs, de sang virulent, de liquide de lavage virulent ou encore des deux à la fois (1).

Essais à titre préventif. — A quatre reprises nous avons essayé le sérum ainsi préparé ; il s'est montré capable de préserver les animaux contre la peste, beaucoup plus efficacement, et à des doses beaucoup plus faibles que les sérums témoins.

Essais à titre curatif. — Cinq fois nous l'avons employé au traitement de jeunes animaux inoculés de virus pestique quelques jours avant et fébricitants depuis au moins 48 heures ; il nous a donné quatre guérisons rapides, sans lésions ulcéreuses de la bouche, sans accidents digestifs chez les malades ; le cinquième animal seul est mort ; mais par contre des cinq sujets

---

(1) Nous avons, depuis, préparé d'autres bœufs par le même procédé ; ils nous ont donné des sérums également très actifs.

traités comparativement avec des sérums ordinaires, quatre sont morts et le cinquième a fait une maladie grave.

Essais en séro-infection. — Nous avons essayé huit fois ce sérum dans la vaccination de jeunes ou d'adultes; il nous a toujours donné de meilleurs résultats que les sérums témoins, sa supériorité se traduisant notamment par l'absence constante d'accidents spécifiques chez les sujets et le plus souvent par l'absence de réaction thermique.

Conclusion. — De l'ensemble de ces résultats nous croyons pouvoir conclure qu'il est possible de préparer un sérum antipestique hyperactif en injectant aux animaux fournisseurs de sérum des pulpes d'organes prélevés chez des animaux atteints de peste bovine. Nous estimons que le pouvoir thérapeutique du sérum que nous avons employé est quatre fois supérieur environ à celui des sérums obtenus par les procédés ordinaires.

PATHOLOGIE COMPARÉE. — *Essai de sérothérapie chez* Galleria melonella. Note de M. V. **Zernoff**, présentée par M. F. Mesnil.

On sait, d'après les travaux de Métalnicov, que l'immunité active chez les chenilles de *Galleria melonella* commence à se manifester déjà 3 heures après la vaccination. Je me suis demandé quel était le temps nécessaire pour conférer l'immunité passive chez les chenilles de cette espèce. La technique que j'ai employée dans ces expériences a été indiquée dans une de mes publications précédentes ([1]). En diminuant le laps de temps entre l'injection du sang des chenilles vaccinées et l'inoculation de microbes, j'ai constaté que l'immunité passive s'établit déjà de 2 à 4 heures après l'injection du sang. Ce fait a déjà été constaté par Aghar en 1928 ([2]). Pour étudier si l'injection du sang de chenilles vaccinées peut avoir aussi un effet curatif, nous avons entrepris les expériences suivantes.

Nous avons inoculé un lot de chenilles avec une dose mortelle du microbe de Danysz. Pendant une heure, les chenilles sont restées à la température du laboratoire. Après ce temps :

1° Dix de ces chenilles ont reçu une injection du sang de chenilles préalablement vaccinées.

([1]) *C. R. de la Soc. de Biol.*, 97, 1927, p. 1697.

([2]) *Contribution à l'étude de l'immunité chez les insectes* (*Thèse Fac. Pharmacie, Montpellier*, 1928).

2° Dix chenilles recevaient à leur tour une injection de vaccin du même microbe (culture de microbe Danysz, chauffée à 60° pendant 30 minutes).

3° Dix chenilles recevaient une injection du sang de chenilles non immunisées.

4° Dix chenilles, qui nous ont servi comme témoins, n'ont rien reçu.

Le tableau I montre les résultats obtenus.

Tableau I. — *Expérience* 132.

Nombre de chenilles en expériences.	Dose mortelle. 18 avril 17h.	Nature de l'injection. 18 avril 18h30m.	Nombre de chenilles vivantes. 19 avril.	23 avril.	25 avril.
10.....	Dose mortelle de bacilles de Danysz.	Sang de chenilles vaccinées.	10	10	8
10.....		Sang de chenilles normales.	0	»	»
10.....		Culture chauffée de bacilles de Danysz..............	0	»	»
10.....	—	»	0	»	»

Nous avons pu obtenir les mêmes résultats en injectant le sang des chenilles vaccinées, 2 à 3 heures après l'inoculation de microbes.

Dans l'expérience n° 134, nous avons injecté le sang de chenilles vaccinées 4 heures et demie après l'inoculation de microbes. Dans le tableau II, nous avons résumé les résultats obtenus.

Tableau II. — *Expérience* 134.

Nombre de chenilles en expérience.	Dose mortelle 22 avril 11h.	Nature de l'injection. 22 avril 16h30m.	Nombre de chenilles vivantes. 23 avril.	25 avril.	29 avril.
8.....	Dose mortelle de bacilles de Danysz.	Sang de chenilles vaccinées le 17 avril.	7	5	3
8.....	—	»	3	2	0

Dans les expériences suivantes, nous avons pu constater que le sang de chenilles vaccinées, qui a été conservé pendant 5 jours dans les tubes scellés, conserve sa propriété curative.

Les expériences avec la dose minima mortelle de la culture de Paratyphique B nous ont donné des résultats analogues, qui sont indiqués dans le tableau suivant :

Tableau III. — *Expérience* 126.

Nombre de chenilles en expérience.	Dose mortelle. 2 février 16h 30m.	Nature de l'injection. 2 février 17h 30m.	Nombre de chenilles vivantes. 3 fév.	6 fév.	23 février.
10...........	Dose mortelle de paratyphique B.	Sang de chenilles vaccinées.	10	9	8 papillons
6 témoins....	—	»	4	3	0 papillon

De ces expériences il ressort que :

1° L'injection de sang de chenilles vaccinées produit un effet curatif;

2° Cette propriété curative du sang des chenilles vaccinées peut se conserver pendant plusieurs jours *in vitro*.

La séance est levée à 16h 20m.

E. P.

ERRATA.

(Séance du 25 février 1929.)

Page 600, lignes 4 et 5 de la Correspondance, *au lieu de* Bernard J. Dubois, *lire* Bernard J. Dubos.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de mars 1929.

Institut international de Chimie Solvay. Troisième Conseil de Chimie, tenu à Bruxelles du 12 au 18 avril 1928. *Rapports et discussions sur des questions d'actualité.* Paris, Gauthier-Villars et Cie, 1928; 1 vol. 25cm,5.

Leçons sur la conductibilité des électrolytes, professées à la Sorbonne en 1927-1928, par E. Darmois. Paris, Vuibert, 1929; 1 vol. 25cm,5. (Présenté par M. Ch. Fabry.)

Regard dans la Physique. Nouvelles théories. La diffusion de la lumière, la concentration et la multiplication de la force, l'attraction du vide, l'immobilité de la lumière, considérations sur le temps et l'espace, par André Foussat. Alger, La Typo-Litho, 1929; 1 vol. 24cm,5.

Ente autonomo per l'acquedotto pugliese. *Seconda relazione sull' attività dell' ufficio speciale irrigazione.* Luglio 1925 (IV)-Giugno 1928 (VI). Bari, Gius. Laterza et Figli, 1928; 1 vol. 25cm.

Euclides Danicus Amsterdam 1672, par Georg Mohr. Kφbenhavn, Andr. Fr. Hφst at Sφn, 1928; 1 vol. 23cm.

Les panoramas du mont Blanc, par Robert Perret. Chambéry, Dardel, 1929; 1 vol. 29cm,5. (Présenté par M. Termier.)

Notice sur seize mollusques nouveaux du Maroc, découverts en 1926-1927, par Paul Pallary. Paris, Fischer, 1928; 1 fasc. 23cm.

Sur trois petits Vertébrés du Maroc : le Xerus getulus, *l'*Eumeces algeriensis *et le* Lacerta perspicillata, par Paul Pallary, in *Bulletin de la Société d'histoire naturelle de l'Afrique du Nord.* Alger, La Typo-Litho, 1928; 1 fasc. 24cm,5.

Importancia social de la Farmacia, par Leopoldo Lopez Pérez. Madrid, Imprenta de Antonio Marzo, 1928; 1 vol. 22cm,5.

(*A suivre.*)